4-9117

Contrat MAS 1ST84-00189

Conversion du méthane en essence automobile par réactions en cathode creuse

Paul Meubus, Sciences appliquées
Université du Québec à Chicoutimi

Rapport final présenté à
Madame V. Allenger, Déléguée scientifique,
Energie, Mines et Ressources
Canada

Février 1986

85 pp

OCT 14 1986

MICROMEDIA

TABLE DES MATIERES

Page

LISTE DES TABLEAUX..... i

LISTE DES FIGURES..... ii

1. RESUME..... 1

2. INTRODUCTION..... 3

3. THEORIE..... 6
   3.1 Réactions chimiques..... 6
   3.2 Elargissements Stark pour la raie d'hydrogène α. Mesure de la concentration électronique dans la cathode creuse..... 7

4. APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE..... 8
   4.1 Appareillage..... 8
   4.2 Mode opératoire..... 10
      4.2.1 Expérimentation..... 10
      4.2.2 Analyses..... 12
      4.2.3 Mesures..... 13
         4.2.3.1 Températures..... 13
         4.2.3.2 Composition de la phase gazeuse.... 14
         4.2.3.4 Concentrations électroniques dans la cathode creuse..... 16
      4.2.4 Rendements..... 17
         4.2.4.1 Rendement molal..... 17
         4.2.4.2 Rendement thermique..... 18

5. RESULTATS ET DISCUSSION..... 21
   5.1 Rendement molal de polymérisation..... 21
   5.2 Phase gazeuse..... 23
   5.3 Discussion sur le rendement de polymérisation et la composition de la phase gazeuse..... 25
   5.4 Concentrations électroniques dans la cathode creuse..... 28
   5.5 Analyses..... 30
      5.5.1 Spectres d'absorption en IR UV..... 30
      5.5.2 Spectrogrammes de masse du polymère..... 31
   5.6 Rendement..... 32

6. CONCLUSIONS..... 33

7. RECOMMANDATIONS..... 35
   7.1 Etude de nouvelles variables..... 35

7.2 Variation de la thermoémissivité..... 35
7.3 Influence de la grandeur de la surface cathodique émissive..... 36
7.4 Analyse spectroscopique..... 36

8. REMERCIEMENTS..... 36

9. BIBLIOGRAPHIE..... 37

LISTE DES TABLEAUX

1A. Conditions et no des essais expérimentaux effectués.

1. Résultats des essais de décharges en cathode creuse en présence de CH_4 + Ar.
   I. Essais avec une cathode en W de 5 cm de longeur
   12 A - 2365 K

2. Idem. 2480 K

3. Idem. 2600 K

4. Résultats des essais de décharge en cathode creuse en présence de CH_4 + Ar.
   II. Essais avec une cathode creuse en W de 4 cm de longueur.
   12 A - 2365 K

5. Idem. 2480 K

6. Idem. 2600 K

7. Résultats des essais de décharge en cathode creuse en présence de CH_4 + Ar.
   III. Essais avec une cathode creuse en W de 2.5 cm de longueur.
   12 A - 2365 K

8. Idem. 2480 K

9. Idem. 2600 K

10. Rendement thermique pour la formation de polymère du méthane.

LISTE DES FIGURES

1. Vue extérieure de l'appareillage.

2. Réacteur avec cathode creuse et anode refroidie.

3. Réacteur et dispositif optique pour observations spectroscopiques.

4. Spectrogramme de masse typique de la phase gazeuse. Conditions des essais: 15 torr, 25% méthane dans un mélange [méthane + argon]. Décharge d'arc à 29 V et 12 A.

5. Modèle de décharge avec dépôt de carbone sur l'anode. Température du cône d'anode: 1850 K.

6. Variations de rendement en polymère (base: éthane initial), pour différentes conditions et une température de cathode de 2365 K.

7. Variations de rendement en polymère pour les mêmes conditions que sur la figure 6, mais à une température de cathode de 2480 K.

8. Variations de rendement en polymère pour les mêmes conditions que sur la figure 6, mais à une température de cathode de 2600 K.

9. Variations de rendement en polymère pour les mêmes conditions que sur la figure 6, mais le rendement est évalué sur la base de [méthane initial - méthane correspondant au carbone formé].

10. Variations de rendement en polymère pour les mêmes conditions que sur la figure 7, mais le rendement est évalué sur la base de [méthane initial - méthane correspondant au carbone formé].

11. Variations de rendement en polymère pour les mêmes conditions que sur la figure 8, mais le rendement est évalué sur la base de [méthane initial - méthane correspondant au carbone formé].

12. Composition de la phase gazeuse, la base des calculs étant le [méthane initial - méthane correspondant au carbone formé]. Différentes conditions et température de cathode de 2365 K.

13. Composition de la phase gazeuse. Idem à figure 12 mais la température de cathode est 2480 K.

14. Composition de la phase gazeuse. Idem à figure 12, mais la température de cathode est 2600 K.

15. Composition de la phase gazeuse. Idem à figure 12 mais la pression est de 15 torr.

16. Composition de la phase gazeuse. Idem à figure 13 mais la pression est de 15 torr.

17. Composition de la phase gazeuse. Idem à figure 14 mais la pression est de 15 torr.

18. Idem à figure 13, mais la pression est de 25 torr.

19. Idem à figure 14, mais la pression est de 25 torr.

20. Courbes d'étalonnage de la lampe EPI-1160 pour les observations spectroscopiques. A gauche: intensités (unités arbitraires) d'émission obtenues à différentes températures. A droite: conversion de ces intensités arbitraires en puissances absolues.

21. Profil typique d'une raie H_α avec largeur de raie à mi-hauteur. Conditions des essais: 10% méthane dans [CH_4 + argon], 25 torr, 2365 K pour la température de cathode (longueur de cathode: 4 cm).

22. Concentrations d'électrons dans la cathode creuse pour diverses conditions.

23. Spectre d'absorption IR pour le polymère.

24. Spectre de référence pour la figure 23.

25. Spectre UV d'un hydrocarbure aromatique. Solvant: éthanol 95%.

26. Spectre UV d'un échantillon de polymère. Solvant: éthanol 95%.

27. Spectrogramme de masse d'un échantillon de polymère formé à 5 torr et avec respectivement 10% et 25% méthane dans l'argon.

28. Idem à 27 mais la pression de formation du polymère était de 25 torr.

Conversion du méthane en essence automobile par réaction en cathode creuse

1. RESUME

La recherche proposée consiste à étudier une méthode directe de transformation du méthane (constituant essentiel du gaz naturel de l'Arctique Canadien) par polymérisation et obtention d'hydrocarbures aliphatiques liquides. Il n'existe, à l'heure actuelle, aucun moyen direct d'obtenir ce résultat (1). Les méthodes connues ont recours à des réactions catalytiques qui s'apparentent étroitement au procédé Fischer-Tropsch, ce dernier étant d'un rendement thermique très bas. On peut également mentionner le procédé M.T.G. qui, à partir du gaz de synthèse (oxyde de carbone et hydrogène) génère de l'essence automobile via le méthanol et un catalyseur approprié (2). Bien que l'avantage considérable de ce procédé réside dans l'obtention d'esence automobile à 100%, le rendement thermique reste bas et le coût relié à l'emploi de catalyseur subsiste. D'autre part, il s'avère que les sources de pétrole connues seront épuisées à la fin de la prochaine décennie, au rythme de la consommation actuelle (2). Les réserves très importantes de gaz naturel disponibles au Canada peuvent cependant reculer l'échéance mentionnée et il est donc utile d'étudier des méthodes de conversion de gaz en carburant liquide, qui seraient d'un rendement thermique plus élevé que les méthodes connues à ce jour.

En conséquence, nous proposons de faire réagir le méthane par injection dans une cathode creuse. On sait que l'intérieur de cette dernière, lorsqu'elle est soumise à une décharge d'arc, génère des concentrations très importantes d'électrons à grandes vitesses, qui sont susceptibles de créer des espèces hydrocarbonées électriquement chargées et dont la polymérisation peut s'effectuer suivant un processus contrôlable. Les concentrations élevées d'électrons atteintes en cathode creuse en font un milieu privilégié, par rapport aux plasmas et décharges d'arc conventionnels, pour atteindre l'objectif considéré.

Le procédé suggéré est unique et possède 3 avantages considérables sur le procédé classique Fischer-Tropsch:

1) On évite la formation des produits résiduels H_2O et CO_2, ce qui contribue à l'augmentation du rendement thermique.

2) On évite l'utilisation d'oxygène dont le coût peut atteindre une fraction appréciable de l'essence obtenue.

3) Le coût d'utilisation d'un catalyseur est éliminé.

D'autre part, la méthode suggérée fait appel à deux ressources abondantes au Canada, à savoir l'électricité (hydroélectricité du Québec et de Terre-Neuve) et le gaz naturel (Arctique canadien, Alberta). Nous avons eu l'avantage de discuter de la question avec le Dr. Vicenza Allenger et le Dr. Gilles Jean, des laboratoires d'Energie, Mines et Ressources à Ottawa, qui nous ont fait part de l'intérêt qu'ils portaient à la présente étude. Ils ont recommandé qu'une proposition spontanée soit présentée au ministère des Approvisionnements et Services à Ottawa et il en est résulté l'attribution du contrat mentionné en titre, dont l'exécution fait l'objet du présent rapport.

Les premiers résultats obtenus indiquent que la polymérisation du méthane en cathode creuse, sous un vide partiel, s'effectue avec un rendement élevé pouvant atteindre 60% sur la base du méthane initial utilisé et 90% sur la base du méthane effectivement utilisé. On entend, dans ce qui suit, le terme rendement par (carbone fixé sous forme de polymère)/(carbone fourni sous forme de méthane). Le rendement optimum est obtenu pour une pression opératoire de l'ordre de 5 torr et l'utilisation d'un mélange (CH_4 + argon) contenant 10 à 20% de méthane. L'analyse de la phase gazeuse pour les réactions en cathode creuse, les concentrations électroniques obtenues dans la cathode creuse (par mesure de l'élargissement de raie H_α) et des considérations théoriques semblent indiquer que les polymères obtenus sont générés par CH_4^+, la propagation radicalaire n'étant pas exclue.

Présentement, les polymères obtenus sont solides dans tous les cas d'expérimentations; les spectres d'absorption infrarouge et ultraviolet indiquent respectivement la présence importante de triples et doubles liaisons du carbone ainsi que l'absence de noyaux aromatiques. Le rapport molal H/C est de l'ordre de 1.57

2. INTRODUCTION

L'abondance de méthane que l'on retrouve comme composant important du gaz naturel de l'Arctique canadien, incite à développer des méthodes énergétiquement rentables de conversion du méthane en hydrocarbures liquides. Le procédé Fischer-Tropsch (ou procédés apparentés) est le procédé le plus communément employé pour obtenir une telle conversion et il peut être utilisé à titre de référence pour établir une évaluation de la méthode proposée dans la présente demande.

Dans le procédé classique mentionné (Fischer-Tropsch) on obtient les hydrocarbures liquides (3) suivant les équations (10 atm, 200°C et catalyseur au fer):

$$n\ CH_4 + \frac{1}{2}\ nO_2 \rightarrow n(CO + 2H_2)$$

$$n(CO + 2H_2) \rightarrow (CH_2)_n + nH_2O \qquad [1]$$

On a également, suivant les conditions:

$$2n\ CH_4 + \frac{5}{2}\ n\ O_2 \rightarrow n(2CO + H_2) + 3n\ H_2O$$

$$n(2CO + H_2) \rightarrow (CH_2)_n + nCO_2 \qquad [2]$$

Les hydrocarbures paraffiniques sont caractérisés par la réaction [1], tandis que les oléfines sont favorisées par la réaction [2]. A titre d'exemple de rendement thermique, on choisit n = 5. La chaleur de combustion du pentène est de l'ordre de 790 kcal/g.mole. Si on évalue le rendement thermique sur la base des chaleurs de combustion des réactifs et produits, la chaleur de combustion de CH_4 étant de 210 kcal/g.mole, on obtient un rendement thermique de 0.75 (équation [1]) et 0.38 (équation [2]) et le rendement décroît lorsque n croît. Etant donné que l'obtention d'oléfines (équation [2]) est favorable à la formation d'hydrocarbures à chaînes ramifiées, à haut indice d'octane, la réaction définie par l'équation [2] fait partie du procédé et, dans son ensemble, le rendement thermique est faible. L'aspect de rendement thermique est repris à la section 4.2.4.2.

En ce qui concerne l'oxygène utilisé dans les réactions [1] et [2], le coût de cet élément de fabrication était, en 1953, de l'ordre de 3¢ par gallon US du fuel obtenu par la méthode de Fischer-Tropsch (4). Sans doute, les conditions du marché ont-elles changé, mais il n'en reste pas moins que le chiffre mentionné est indicatif de l'importance de l'oxygène comme composante du prix de revient du combustible considéré.

On mentionnera, pour terminer, les complications inhérentes à l'utilisation du catalyseur au fer qui doit être périodiquement

régénéré étant donné la formation, en cours d'opération, de carbure de fer. Enfin, l'exothermicité des réactions requiert l'utilisation de lits fluidisés. A titre d'alternative au procédé décrit dans ce qui précède, une autre voie peut s'avérer être un moyen direct de polymérisation du méthane. Outre son unicité, elle a recours à une source abondante et renouvelable d'énergie, à savoir l'hydroélectricité présente au Québec et dans la province de Terre-Neuve. En effet, on a observé dans des décharges sous vide partiel et en association avec de l'argon, que le méthane produisait des concentrations considérables de composés ΣC_5H_n générés par des espèces chargées du type $C_2H_3^+$, $C_2H_5^+$, $C_3H_3^+$ et $C_3H_5^+$. Ces espèces ont toutes été identifiées au spectrographe de masse (5) et sont initialement produites par le promoteur CH_4^+. La chaîne ΣC_5H_n n'est pas limitative et dépend des conditions opératoires. D'autres études ont mis en évidence le processus de transfert de charge molécule-ion qui est prédominant lors de la polymérisation du méthane dans un mélange argon-méthane (6).

Considérant la possibilité de générer les polymères en quantités significatives, on relève dans la littérature des travaux menés sur la polymérisation solide du méthane et du propylène en plasma micro-ondes (7). Environ 20% seulement des électrons ont alors l'énergie nécessaire pour former le promoteur méthane ionisé. Outre la pression réduite du plasma (1 torr) et la concentration relativement faible d'électrons suffisamment énergétiques, le montage requiert un générateur micro-ondes. C'est pourquoi on se propose d'effectuer une étude sur l'utilisation d'une cathode creuse en vue de la conversion du méthane en essence. La cathode creuse génère des concentrations d'électrons à grandes vitesses et l'ensemble est constitué par un équipement essentiellement de décharge d'arc fonctionnant sous un vide partiel. L'équipement est donc plus simple que celui requis pour un plasma micro-ondes, tandis que le rendement en promoteurs de polymérisation pour CH_4 doit être théoriquement beaucoup plus élevé lorsqu'il est comparé

au cas du plasma micro-ondes ou de la décharge d'arc conventionnelle.

Il est à remarquer que le concept de cathode creuse a déjà été appliqué sur un plan industriel, mais il s'agit d'applications métallurgiques (8).

3. THEORIE

3.1 Réactions chimiques

Dans la colonne de plasma, à l'intérieur de la cathode creuse, un atome ou une molécule peuvent être ionisés à la suite de transferts d'énergie dont les plus probables résultent de collisions atome-électron ou de transferts de charge (9).

La phase d'ionisation du méthane s'effectue à l'aide de l'argon associé:

$$Ar + e \rightarrow Ar^+ + 2e$$
$$Ar^+ + CH_4 \rightarrow Ar + CH_4^+ \qquad [2]$$

La polymérisation s'effectue alos suivant la séquence (10):

$$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_n^+ + H_{8-n} \qquad [3]$$

la réaction en chaîne se poursuivant pour donner $C_m,H_n^+,$ n'étant de l'ordre de 6 lorsque m' = 5. Les réactions seront bloquées, dans le cas de l'expérimentation, à la sortie de la cathode lorsque les électrons seront suffisamment lents pour permettre la réaction:

$$C_m,H_n^+, + e \rightarrow C_m,H_n, \qquad [4]$$

Les électrons lents peuvent également contribuer à la formation de radicaux, cette étape se produisant aussi à la sortie de la cathode. On a:

$$CH_4 + e \rightarrow CH_3\cdot + H\cdot + e \qquad [5]$$

$$CH_3 + CH_4 + H\cdot \rightarrow C_2H_6 + H_2 \qquad [6]$$

le processus se continuant par abstraction d'hydrogène. La réaction [5] est caractérisée par une faible énergie d'activation, de l'ordre de 4 kcal/mol, et elle peut se produire à des températures relativement basses au sein de la décharge d'arc.

3.2 Elargissement Stark pour la raie d'hydrogène H_α. Mesure de la concentration électronique dans la cathode creuse.

Etant donné l'importance accordée, dans l'hypothèse de travail, à la présence des électrons de caractère particulier dans la cathode, il est intéressant d'investiguer la concentration électronique dans un tel milieu. Pour ce faire, on fait appel à la théorie de l'élargissement des raies sous l'effet Stark (11). Le déplacement des électrons autour d'un atome crée des champs électriques et magnétiques qui déterminent un dédoublement de niveaux énergétiques dans l'atome, dont le résultat se manifeste par un élargissement des raies spectroscopiques émises par cet atome. L'élargissement est fonction de la densité électronique du milieu et peut être mis en évidence par l'observation à l'aide d'un spectrophotomètre à grande fente de sortie pour inclure l'ensemble du profil de raie.

Une contribution possible à l'élargissement de raie est apportée par l'élargissement dit ''Doppler'', mais elle est négligeable lorsque l'élargissement Stark est de l'ordre de 2 à 3 Å, ce qui est le cas dans la présente étude. On a (12):

$$N_e = [f(\Delta\lambda, T)](\Delta\lambda)^{3/2} \times 10^{13} \qquad [7]$$

et

$$f(\Delta\lambda, T) = C_o(T) + \sum_{n=1}^{3} [C_n(T)][\ell n(\Delta\lambda)^n] \qquad [8]$$

Les termes C_o, C_1, C_2 et C_3 varient très peu avec la température et on choisira C_o, C_1, C_2 et C_3 respectivement égaux à 671.4, -227.5, 44.72 et -2.325 lorsque la concentration électronique N_e est exprimée en cm^{-3}, la température en K et la largeur de raie à mi-hauteur en $\mathring{A}$ ($\Delta\lambda$). On obtient la concentration électronique avec une précision de l'ordre de 5% (13).

4. APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

4.1 Appareillage

Le réacteur est illustré par les figures 1 et 2. La figure 1 montre une vue extérieure du dispositif et la figure 2 décrit le dispositif proprement dit. Ce dernier comprend un système de décharge d'arc dont la cathode est constituée par un cylindre creux en tungstène, d'une longueur variant de 5 cm à 2.5 cm, d'un diamètre de 0.3 cm et d'une épaisseur de 0.4 mm. La décharge en courant continu est assurée par un transformateur-redresseur. Pour assurer la décharge et permettre à la cathode creuse de jouer son rôle, cette dernière est entourée d'un préchauffeur constitué par un cylindre creux de nitrure de bore au centre duquel est glissée la cathode. Un enroulement de fil de tantale de 3 mm de diamètre est enroulé autour du manchon de nitrure de bore, et est alimenté par un transformateur qui complète le montage du four auxiliaire pour le chauffage de la cathode. Des orifices percés dans la paroi du manchon de nitrure permettent de déterminer la température de paroi de la cathode, les observations s'effectuant à l'aide d'un pyromètre Leads & Northrup (1000 - 6000°C), à travers des hublots vitrés intégrés dans la paroi de l'enceinte extérieure. L'anode,

refroidie, est construite partiellement en acier stainless, l'extrémité de décharge étant constituée par une pointe de tungstène.

La figure 2 montre les électrodes pénétrant partiellement dans une chambre centrale refroidie qui constitue le réacteur proprement dit, sur les parois internes duquel on recueille le polymère de méthane qui a été formé. Ce réacteur est connecté à un conduit en cuivre à travers lequel est évacuée la phase gazeuse de la réaction, dont un échantillon est prélevé à l'aide de valves et envoyé vers le spectrographe de masse (quadrupole Varian 1015 SL) pour analyse subséquente. Le réacteur proprement dit ainsi que l'assemblage de décharge d'arc sont installés à l'intérieur d'une enceinte déjà mentionnée, qui est connectée sur une pompe à vide et est munie de lucarnes radiales et axiales pour les visées optiques et spectroscopiques requises.

Le dispositif décrit sur les figures 1 et 2 est complété par un ensemble spectroscopique destiné à relever l'intensité de la raie d'hydrogène α pour les atomes d'hydrogène présents dans la cathode creuse. Les caractéristiques essentielles sont données à la figure 3 où sont représentés le réacteur muni du système de décharge d'arc, l'axe optique avec le condenseur de faisceau lumineux sortant de la cathode, l'iris de contrôle de lumière et l'écran sur lequel se projette l'image de sortie d'orifice de la cathode, face à la fente d'entrée du monochromateur Czerny-Turner (1 m de distance focale).

En ce qui concerne les accessoires conventionnels, les figures 1 et 2 indiquent les positions de la jauge de McLeod pour déterminer les pressions dans le réacteur et la chambre extérieure, celle des débitmètres utilisés pour les différents gaz, ainsi que la position des différentes pompes primaires et à diffusion nécessaires pour le fonctionnement du réacteur et du spectrographe de masse.

4.2 Mode opératoire

4.2.1 Expérimentation

On a utilisé de l'argon ''haute pureté'' et du méthane ''chimiquement pur'' (99% de pureté) en proportions variables, jusqu'à 25% de méthane en volume. La présence d'argon a permis d'effectuer des transferts d'énergie sous forme de Ar^+ et Ar* (métastable) ces espèces étant formées dans l'arc de décharge et leur énergie partiellement ou totalement transférée, par collision, aux molécules de méthane présentes dans le milieu, avec formation subséquente de CH_4^+. Des conditions acceptables (mais pas nécessairement optimisées) ont été préalablement déterminées expérimentalement en ce qui concerne la distance interélectrodes à adopter, qui a ainsi été fixée à 3 mm dans tous les cas présentés dans cette étude.

Parmi les divers paramètres caractérisant l'étude considérée, il a été nécessaire de procéder à un choix des variables qui seraient expérimentées dans une première phase des travaux. A cause de leur importance, les variables suivantes ont été sélectionnées: concentration de CH_4 dans le mélange (CH_4 + Ar), pression opératoire, longueur et température de la cathode creuse. Dans chaque cas de variable, 3 valeurs distinctes ont été choisies et il en est résulté 81 essais distincts auxquels on a ajouté environ 40 essais répétitifs ou complémentaires.

Pour chaque expérience l'ampérage était gardé constant à 12A, des expériences préliminaires ayant montré qu'une telle valeur de courant pouvait être utilisée conjointement avec des valeurs extrêmes des variables choisies. La distance interélectrodes étant fixée à 3 mm, tel que mentionné plus haut, il en résultait l'établissement d'un voltage qui était celui caractérisant l'expérimentation lorsqu'il était stabilisé.

Le tableau 1A résume les conditions d'essais ainsi que les numéros des essais expérimentaux, ces derniers apparaissant également dans les tableaux 1 à 9 avec les résultats obtenus.

Au début d'une expérience, l'enceinte extérieure et le réacteur étaient rincés avec de l'argon jusqu'à obtenir un minimum d'air présent, tel que décelé au spectrographe de masse à partir d'une prise d'échantillon de gaz dans l'enceinte. Cette proportion minimale d'air était celle compatible avec la capacité de pompage et l'étanchéité de l'installation. L'alimentation en argon était alors coupée et le pompage du système mis en route à l'aide d'une pompe primaire (Alcatel), jusqu'à obtention d'une pression de 40 mtorr, ce qui nécessitait environ 1 heure. La valve principale 7 était alors fermée (figures 1 et 2) et l'argon requis pour le mélange approprié [méthane - Ar] était alors envoyé seul à travers la cathode et le réacteur en sortant par 9 (figures 1 et 2) vers la pompe à vide. La pression dans le réacteur était ajustée de manière à obtenir la même pression à la fois dans le réacteur et dans l'enceinte extérieure. Dans ces conditions, les fuites entre le réacteur et l'enceinte étaient négligeables comme en témoignait l'analyse au spectrographe de masse d'échantillons gazeux provenant de ces composantes de l'appareillage.

Le four de la cathode était alors démarré et ajusté à la température voulue (2365, 2480 ou 2600 K suivant le cas). Après stabilisation de la température de cathode, l'arc était amorcé et le voltage ajusté (Variac 15 sur la figure 1) jusqu'à stabilisation de l'arc. Le débit de méthane requis était alors mélangé avec l'argon initial de manière à former le mélange gazeux aux proportions désirées. La pression et le voltage étaient finalement réajustés en vue d'obtenir des conditions d'opérations stables.

L'essai était alors démarré et durait environ 15 minutes, la durée des conditions transitoires de départ étant de l'ordre de 30 secondes à 1 minute. Durant l'expérience, la température

intérieure de paroi la plus chaude, qui s'étendait sur environ 3 cm de longueur, était mesurée à partir de la température extérieure de la paroi à l'aide d'un pyromètre. L'hypothèse d'égalité de température des parois était validée par l'épaisseur très faible de la paroi (0.4 mm) et par des observations effectuées en présence d'argon seulement, la présence de produits de craquage et de particules incandescentes de carbone rendant impossible toute mesure de la température par observation directe à l'intérieur de la cathode. En effet, dans de telles conditions, l'émissivité du milieu gazeux devient importante et peut fausser l'évaluation de la température de paroi interne de la cathode creuse''. On relevait également le voltage, l'ampérage, tandis qu'un échantillon de la phase gazeuse pour la réaction en cathode était analysé par spectrographie de masse. A la fin de l'expérience, la décharge était stoppée, le système était purgé à l'argon et le réacteur était démonté. On observait un dépôt solide de matière polymérisée sur la paroi interne refroidie du réacteur, que l'on pouvait facilement récupérer. On observait également une accumulation de carbone sur l'extrémité de l'anode (point chaud à environ 1850 K) ainsi qu'à la sortie de la cathode creuse . Le carbone et le polymère (entre 10 et 25 mg) étaient pesés à ± 0.2 mg près. Suivant le cas, un échantillon de polymère était introduit dans le spectrographe de masse et chauffé à 300°C de façon à obtenir un spectrogramme pour le polymère considéré.

On a également procédé à une analyse en absorption infrarouge et ultraviolet du polymère formé.

4.2.2 Analyses

Spectrophotométrie infrarouge
Appareil Beckman Acculab 10

Le polymère était broyé et mis en suspension dans un liquide paraffinique visqueux. Une goutte de suspension obtenue était

étalée en film mince entre deux plaques transparentes de NaCl et on déterminait un spectre d'absorption infrarouge. Ceci permet de mettre en évidence l'existence de différentes liaisons organiques aliphatiques et cycliques entre 4000 et 300 cm^{-1}.

Spectrophotométrie ultraviolet
Appareil Bausch & Lomb Spectronic 200

Le polymère a été dissous dans l'éthanol pur et on a effectué le spectre d'absorption sur l'éthanol pur et l'éthanol + le polymère entre 200 et 300 nm. A titre de comparaison, on a effectué, dans les mêmes conditions des spectres d'absorption pour des aromatiques benzéniques.

On peut ainsi mettre en évidence, le cas échéant, l'existence de noyaux aromatiques au sein du polymère.

4.2.3 Mesures

4.2.3.1 Températures

Les mesures de température de solides s'effectuaient avec un pyromètre optique Leeds and Northrup 8634-C avec lecture entre 1000 et 6000°C. Les lectures étaient effectuées à 6500 Å et fournissaient une température de couleur qui était corrigée pour obtenir la température réelle suivant la relation:

$$\frac{1}{T_R} = \frac{1}{T_C} + \frac{\lambda}{C_2} \ln \varepsilon_\lambda \qquad [9]$$

avec:

T_C = température de couleur, K,

T_R = température réelle, K,

λ = longueur d'onde d'observation, 6.5×10^{-5} cm,

C_2 = 2e constante de Planck, 1.438 cm.K

ε_λ = émissivité moyenne pour le matériau constituant la cible

Les mesures obtenues comportent une erreur de 2% pour une température lue de l'ordre de 2400 K. Dans le cas de l'étude, l'erreur était systématique et n'affectait pas la différence des températures imposées à la cathode creuse qui étaient respectivement de 2365, 2480 et 2600 K.

4.2.3.2 Composition de la phase gazeuse

La figure 4 est une représentation typique d'un spectrogramme de masse pour la phase gazeuse correspondant à la formation de polymère.

Le bruit de fond est constitué par H_2O, OH^-, N_2 et O_2, le tout en faibles quantités. Après soustraction de ces diverses intensités représentatives du bruit de fond, on obtient l'intensité nette relative aux fragments caractérisant les composants de la phase gazeuse. On peut voir que la plupart des fragments et molécules organiques sont confinés entre des nombres de masse 10 et 30 m/e, avec quelques rares fragments apparaissant au-delà de m/e = 30. La connaissance de la distribution des spectres théoriques pour les hydrocarbures en C_2 et C_3 (14) et un examen du diagramme de la figure 4, similaire à tous les diagrammes obtenus pour les essais effectués, montre que, pour toutes fins pratiques, l'acétylène, l'éthylène et le méthane ainsi que leurs fragments sont les seuls hydrocarbures présents. On a pu alors obtenir les proportions relatives de ces composants à l'aide des équations:

$$\% \text{ mol } C_2H_4 \text{ dans le gaz de sortie} = 100 I_{C_2H_4} / \Sigma I \qquad [10]$$

$$\% \text{ mol } C_2H_2 \text{ dans le gaz de sortie} = 100 I_{C_2H_2} / \Sigma I \qquad [11]$$

$$\% \text{ mol } CH_4 \text{ dans le gaz de sortie} = 100 I_{CH_4} / \Sigma I \qquad [12]$$

où $I_{C_2H_4}$, $I_{C_2H_2}$ et I_{CH_4} sont les sommations des intensités de pics pour les différentes espèces et pour les différents fragments appartenant à ces espèces. Les expressions ΣI sont les sommations de toutes les intensités de pics.

On peut également obtenir le pourcentage des constituants C_2H_4, C_2H_2 et CH_4 par rapport à l'alimentation molale initiale C_{CH_4} de méthane en procédant aux calculs qui suivent.

On détermine d'abord le % C relatif aux différents constituants dans la phase gazeuse:

$$\text{mol \% C relatif à } C_2H_4 = 100 I_{C_2H_4} \Big/ \left(\Sigma I_{C_2H_n} + \frac{1}{2}\Sigma I_{CH_n}\right) \qquad [13]$$

$$\text{mol \% C relatif à } C_2H_2 = 100 I_{C_2H_2} \Big/ \left(\Sigma I_{C_2H_n} + \frac{1}{2}\Sigma I_{CH_n}\right) \qquad [14]$$

$$\text{mol \% C relatif à } CH_4 = 100 I_{CH_4} \Big/ \left(2\Sigma I_{C_2H_n} + \Sigma I_{CH_n}\right) \qquad [15]$$

où $\Sigma I_{C_2H_n}$ et ΣI_{CH_n} sont les sommations de toutes les espèces incluant 2 carbones et 1 carbone respectivement.

D'autre part, on peut écrire, sur la base de mmol de carbone:

$$\text{Débit total de mmol de C dans le gaz de sortie} = S = C_{CH_4} - \left[\left(M_{CP}\left(1 - \frac{1.57}{13.57}\right) + M_{CA}\right)/12\right] \qquad [16]$$

où C_{CH_4} est le débit molal initial de méthane, M_{CA} est le taux massique de déposition de carbone sur l'anode et M_{CP} est le taux massique de déposition pour le polymère, si bien que $M_{CP}(1 - 1.57/13.57)$ est le taux de déposition massique pour le carbone correspondant. L'expression obtenue pour ce dernier taux tient compte du fait que des analyses centésimales effectuées sur le produit polymérisé (laboratoires Energie, Mines et Ressources Ottawa) ont montré que H/C = 1.57.

On peut alors écrire:

$$\text{mol \%}\ [C_2H_4/C_{CH_4}] = \frac{1}{2}\left[100 I_{C_2H_4} \Big/ \left(\Sigma I_{C_2H_n} + \frac{1}{2}\,\Sigma I_{CH_n}\right)\right] \frac{S}{C_{CH_4}} \qquad [17]$$

$$\text{mol \%}\ [C_2H_2/C_{CH_4}] = \frac{1}{2}\left[100 I_{C_2H_2} \Big/ \left(\Sigma I_{C_2H_n} + \frac{1}{2}\,\Sigma I_{CH_n}\right)\right] \frac{S}{C_{CH_4}} \qquad [18]$$

$$\text{mol \%}\ [CH_4/C_{CH_4}] = \left[100 I_{CH_4} \Big/ \left(2\Sigma I_{C_2H_n} + \Sigma I_{CH_n}\right)\right] \frac{S}{C_{CH_4}} \qquad [19]$$

Les spectrogrammes de masse analogues à ceux montrés à la figure 4 corrigés pour le bruit de fond, ainsi que l'équation [16] complétée par les équations [17] à [19] permettent, dans chaque cas, de trouver la composition molale du gaz de sortie (phase gazeuse en équilibre avec le produit de polymérisation) par rapport aux méthane initial utilisé ou encore par rapport au méthane réellement utilisé C'_{CH_4} où:

$$C'_{CH_4} = C_{CH_4} - M_{CA}/12 \qquad [20]$$

4.2.3.4 Concentrations électroniques dans la cathode creuse

La figure 3 indique le dispositif utilisé pour la détermination de l'intensité d'émission de la raie H_α, la source étant la cathode creuse. L'étalonnage du système s'effectue de la façon suivante: on substitue à la cathode une source connue constituée par une lampe EPI-1160 à irradiance spectrale connue (''NBS 1000W Quartz Iodine Lamp Standards of Spectral Irradiance''), le dispositif optique étant exactement le même que celui utilisé pour la cathode creuse. Les intensités lues au monochromateur correspondent à une irradiance spectrale en $W\text{-}cm^{-2}\text{-}nm^{-1}$ connue pour une sphère de 50 cm à partir de la source d'émission (15). Si maintenant on mesure l'irradiation spectrale pour une source différente (la cathode creuse) dans la direction de l'axe optique, on obtient une intensité qui, comparée à l'intensité-étalon obtenue avec la lampe

EPI-1160, permet de trouver l'irradiance spectrale nouvelle pour une sphère à 50 cm du centre de la cathode creuse. En multipliant l'irradiance spectrale par la surface de la sphère de 50 cm de rayon et en divisant par le volume intérieur chauffé de la source d'émission (cathode creuse), on obtient l'intensité d'émission de la cathode creuse en $W\text{-}cm^{-3}\text{-}nm^{-1}$ pour l'émission de l'hydrogène α. Cette émission est caractérisée par une raie élargie à cause de l'effet Stark, l'élargissement à mi-hauteur de raie, $\Delta\alpha$ permettant de déterminer la concentration électronique dans la cathode creuse, ceci par application des équations [7] et [8].

4.2.4 Rendements

4.2.4.1 Rendement molal

Le rendement molal a été exprimé de 2 manières différentes. Si on considère le débit molal initial du méthane dans le mélange $[CH_4 + Ar]$, le carbone déposé lors de la réaction et le carbone fixé sous forme de polymère durant cette même réaction, on a d'après les définitions précédentes:

$$\text{Rendement, mol \%} = \frac{100(M_{CP} - 1.57/13.57)}{12C_{CH_4}} \qquad [21]$$

D'autre part, si on considère un modèle tel que celui décrit à la figure 5, on peut supposer que le carbone déposé sur l'anode, dont la partie conique avait une température de l'ordre de 1850K, appartient à une fraction du méthane utilisé qu'il n'y a pas lieu de porter en compte dans l'établissement du bilan de l'opération. En effet, la carbonisation observée n'appartient pas au processus des phénomènes inhérents à la cathode creuse proprement dite. Dès lors, on peut écrire l'expression du rendement de la manière suivante (voir équation [20]):

$$\text{Rendement, mol \%} = \frac{100(M_{CP} - 1.57/13.57)}{12(C_{CH_4} - M_{CA}/12)} \qquad [22]$$

Les résultats obtenus à partir des équations [21] et [22] ont été portés en graphiques à titre de comparaison. Ces graphiques contiennent, en ordonnée, les expressions (carbone fixé), CH_4 et formé. Le carbone fixé signifie le carbone utilisé pour la formation de polymère soit $M_{CP}(1 - 1.57/13.57)$ ou $M_{CP}(1 - 1.57/13.57)/12$, CH_4 signifie le débit molal/min de méthane et le carbone formé signifie le carbone élémentaire recueilli principalement sur la partie chaude de l'anode et déposé par min d'opération.

4.2.4.2 Rendement thermique

La méthode de polymérisation du méthane à l'aide d'une cathode creuse a été qualifiée de méthode directe par opposition à la méthode Fischer-Tropsch impliquant des réactions exothermiques intermédiaires, qui sont des sources de pertes d'énergie.

Présentement, on ne connaît pas le nombre moyen d'atomes de carbone constituant les molécules de polymère solide obtenues. Comme base de calculs, on s'est choisi le nonadécane, hydrocarbure aliphatique solide de formule $C_{19}H_{40}$. On suppose que le polymère non saturé obtenu lors des essais est hydrogéné pour finalement produire un hydrocarbure de la forme $C_{19}H_{40}$.

Par synthèse en cathode creuse et hydrogénation subséquente, on a aux conditions standard:

$$19\ CH_4 \rightarrow C_{19}H_{(2\times19+2)} + (19-1)H_2 \qquad [23]$$

(gaz) (solide) (gaz)

On a:

réf. (16) ΔH°_{f298} (gaz) = -103 985 cal/mol pour $C_{19}H_{40}$ [24]

réf. (16) ΔH°_{f298} (gaz) = -17 889 cal/mol pour CH_4 [25]

réf. (17) ΔH°_{298} (vaporisation) = -16 497.3 cal/mol pour $C_{19}H_{40}$ [26]

réf. (17) ΔH°_{298} (fusion) = -10 929 cal/mol pour $C_{19}H_{40}$ [27]

D'où:

$$\Delta^{\circ}_{f298} (C_{19}H_{40} \text{ solide}) = -103\,985 - 16\,497.3 - 10\,929$$
$$= -131\,411.3 \text{ cal/mol} \quad [28]$$

et le ΔH°_{298} pour la réaction [23] s'écrit:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -131\,411.3 + 19 \times 17\,889$$

$$\Delta H^{\circ}_{298}[23] = +208\,479 \text{ cal/mol} \quad [29]$$

Le processus représenté par l'équation [23] présente donc un intérêt certain puisqu'il absorbe de l'énergie (voir équation [29]).

On peut comparer une telle situation à celle générée par un processus conduisant à la formation de $C_{19}H_{40}$, mais cette fois par le procédé Fischer-Tropsch:

$$19\ CH_4 + \frac{19}{2}\ O_2 \rightarrow (CH_2)_{19} + 19\ H_2O \quad [30]$$

$$(CH_2)_{19} + H_2 \rightarrow C_{19}H_{38+2} \quad [31]$$

et en combinant aux conditions standard:

$$\underset{\text{(gaz)}}{19\ CH_4} + \frac{19}{2}\ \underset{\text{(gaz)}}{O_2} + \underset{}{H_2} \rightarrow \underset{\text{(solide)}}{C_{19}H_{40}} + \underset{\text{(liquide)}}{19\ H_2O} \quad [32]$$

Etant donné que ΔH°_{f298} (H_2O,ℓ) = - 68 317 cal/mol, la chaleur de réaction pour l'équation [32] devient:

$$\Delta H^{\circ}_{298}\ [32] = -131\ 411.3 - 19 \times 68\ 317 + 19 \times 17\ 889$$

$$\Delta H^{\circ}_{298}\ [32] = -1\ 089\ 954 \text{ cal/mol} \qquad [33]$$

La comparaison des relations [29] et [33] montre bien l'intérêt considérable d'une méthode directe de polymérisation du méthane comparée à la méthode décrite par la réaction [32]. En effet, par mol de produit représentatif pour le type de réaction considérée, on obtient dans le premier cas un gain de l'ordre de 208 kcal/mol, tandis que dans le second cas, la perte thermique pour le produit est de l'ordre de 1000 kcal/mol, soit respectivement un gain de l'ordre de 102% par rapport à la chaleur de combustion pour $C_{19}H_{40}$, qui est de l'ordre de ΔH°_{C298} = 204.1 kcal/mol, et une perte de l'ordre de 490%, également par rapport à la chaleur de combustion de $C_{19}H_{40}$.

En vertu de ce qui précède, une expression de rendement ou gain thermique (G_{TH}) peut être donnée par le rapport:

$$\frac{M_{CP}(1 - 1.57/13.57)}{12} \times \frac{208.4}{19} \Big/ C_{CH_4} = G_{TH} \text{ kcal/mol } CH_4 \qquad [34]$$

où 208.4 kcal est défini par l'équation [29] et 19 est le nombre d'atomes de carbone dans $C_{19}H_{40}$.

On a encore, avec $M_{CP}(1 - 1.57/13.57)/12 = C_{fixé}$:

$$G_{TH} = \frac{10.97\ C_{fixé}}{C_{CH_4}} \text{ kcal/mol } CH_4 \qquad [35]$$

ce qui indique le gain thermique obtenu (absorption de chaleur) par mol CH_4 initial dans le processus direct impliqué par l'équation [23].

5. RESULTATS ET DISCUSSION

5.1 Rendement molal de polymérisation

Tel que mentionné à la section 4.2.4.1, le rendement molal pour la conversion du méthane en polymère, (la base des calculs étant la mmol de carbone) a été exprimé soit en fonction du débit de méthane initial (équation [21]), soit en fonction du méthane réellement utilisé l'autre partie étant carbonisée sur l'anode dont la température mesurée était de l'ordre de 1850 K. Dans le dernier cas, le rendement molal était déterminé à l'aide de l'équation [22], le modèle suggéré dans ce cas étant illustré à la figure 5. Pour les deux modes de représentation, le rendement molal a été établi en fonction de la vélocité d'espace basée sur le débit molal de méthane, exprimée en $mmol.s^{-1}$. Trois cathodes creuses, toutes d'un diamètre intérieur de 3 mm et de longueurs respectives 5.0, 4.0 et 2.5 cm, ont permis de varier la vélocité d'espace, toutes choses égales d'ailleurs. On a:

$$\text{Vélocité d'espace} = \frac{C_{CH_4} \times 22.4 \times 4}{60 \times 3.14 \times 0.3^2 \times \ell} \quad mmol.s^{-1}$$

$$VE = 5.284 \quad \frac{C_{CH_4}}{\ell} \qquad [36]$$

où ℓ est la longueur de cathode en cm. Les valeurs de VE peuvent être retrouvées dans les tableaux 1 à 9.

Les paramètres utilisés en conjonction avec VE pour représenter les rendements de polymérisation sont la pression (5 à 25 torr), le pourcentage volumétrique de méthane dans l'argon (10 à 25%) et la température de la cathode (2365, 2480 et 2600 K).

Les figures 6 à 8 illustrent les variations de rendement suivant l'équation [21], le ''carbone fixé'' signifiant le carbone ayant

contribué à la formation du polymère. Même en utilisant C_{CH_4} comme base d'évaluation du rendement, on constate déjà l'apparition de rendements élevés, pouvant atteindre plus de 60% (figure 7). Les taux élevés de conversion en polymère se produisent pour des temps de résidence élevés (VE courts), ainsi que pour des pressions faibles (5 torr) et des concentrations de méthane dans l'argon de 10 à 20%. Le rendement décroît rapidement avec l'augmentation de pression, de concentration de méthane et de VE. Les conditions les plus favorables entre 0 et 0.7 VE ($mml\text{-}s^{-1}$) semblent être fonction de la température de cathode, en l'occurrence 2480 K dans le cas des essais présentés à 5 torr et 10% de méthane. La reproductibilité des résultats est de l'ordre de ± 5% en valeur absolue et s'améliore aux basses valeurs de conversion en polymère.

Si on considère maintenant les figures 9 à 11, soit l'évaluation du rendement sur la base de l'équation [22], c'est-à-dire sur la base du méthane effectivement utilisé (section 4.2.4.1), l'allure des courbes de rendement obtenues est similaire aux précédentes, sauf qu'on voit apparaître des rendements de l'ordre de 90% et plus aux faibles pressions (5 torr) et concentrations de méthane (10 et 20%, les températures de cathode privilégiées étant 2480 K et 2600 K. A 2365 K les maxima correspondants sont moins élevés (de l'ordre de 85%), bien qu'ils soient à l'intérieur de la dispersion possible des résultats et on observe une décroissance moins rapide du rendement lorsque la VE, la pression et la concentration en méthane augmentent. En tout état de cause, et quelle que soit la méthode de calcul utilisée, on obtient des rendements de conversion élevés de méthane en polymère lorsqu'on se confine à des pressions de 5 à 15 torr et des concentrations de méthane dans l'argon comprises entre 10 et 20%, le temps de séjour dans la cathode étant de 1 à 2 secondes (calculé sur la base du méthane initial). Les tableaux 1 à 9 résument les conditions des essais et les résultats obtenus.

5.2 Phase gazeuse

La composition de la phase gazeuse formée lors de la polymérisation du méthane a été déterminée suivant la méthode exposée au paragraphe 4.2.3.2. Les calculs ont été effectués sur la base du méthane réellement utilisé, suivant l'équation [22], et les compositions de la phase gazeuse sont données, en fonction de la vélocité d'espace et pour diverses conditions opératoires, sur les figures 12 à 19, les résultats indiqués étant associés aux rendements apparaissant sur les figures 9 à 11 (rendement sur la base du méthane réellement utilisé). Les figures 12 à 14 indiquent la composition de la phase gazeuse, en fonction de la vélocité d'espace, pour une pression de réaction de 5 torr associée à des concentrations de méthane de 10, 20 et 25% ainsi que des températures de réaction de 2365, 2480 et 2600 K. A 2365 K, on constate que l'éthylène passe par une concentration minimum pour des conditions de rendement maximum en polymère et il en va de même pour l'acétylène, le comportement du méthane étant inverse, sauf pour le mélange initial à 25% de méthane (comparer les figures 9 et 12). Pour les mêmes conditions opératoires mais une température de cathode de 2480 K, on retrouve une situation similaire, mais les concentrations minimales atteintes par l'éthylène ont baissé par rapport à la situation existant à 2365 K, le méthane suivant cette fois, la tendance générale (comparer les figures 10 et 13). Les essais à 25% de méthane n'ont pratiquement pas pu être réalisés à cause de difficultés d'amorçage d'arc. Enfin, toutes conditions égales d'ailleurs, mais pour une température de cathode encore plus élevée, soit 2600 K (comparer les figures 11 et 14) les pourcentages évoluent vers un minimum pour pratiquement tous les constituants à toutes les concentrations envisagées. Les minima observés pour les gaz résiduels correspondant à 10 et 20% de méthane initial sont pratiquement nuls.

La gamme des températures, des concentrations de méthane initial, des vélocités d'espace étant conservée, on élève la pression opéra-

toire de 5 à 15 torr. Les résultats obtenus en ce qui concerne les concentrations des constituants dans la phase gazeuse sont indiqués sur les figures 15 à 17. A 2365 K, on observe encore très nettement la formation de concentrations gazeuses minimales pour l'éthylène, le méthane et l'acétylène pour des conditions indiquant un maximum de rendement de polymère, lorsqu'on utilise une concentration de 10% de méthane. Ce maximum est cependant très inférieur à ceux obtenus pour une pression opératoire de 5 torr (comparer les figures 9 et 15). Lorsqu'on élève les températures de cathode (voir figures 16 et 17), les profils de concentrations semblent se modifier pour l'éthylène: si on compare les figures 10 et 16, on constate qu'à un maximum de rendement de polymère, obtenu avec 10% de CH_4 initial et une température de 2480 K, correspond également un maximum de pourcentage d'éthylène. L'acétylène reste minimal. Il y a cependant lieu d'observer qu'une telle situation est associée avec un rendement en polymère (50%) beaucoup plus faible que celui obtenu avec une pression opératoire de 5 torr (90% de rendement). A une température de cathode encore plus élevée, soit 2600 K, le profil de concentration pour les constituants gazeux (sauf l'acétylène) et le profil de rendement, évalués pour le cas de 10% de concentration initiale de CH_4, montrent clairement l'existence de maxima correspondants pour l'éthylène et le méthane. Ici encore, il faut noter que le rendement en polymère est beaucoup moins élevé qu'à 5 torr (comparer les figures 11 et 17). On notera également l'augmentation considérable du pourcentage d'acétylène à partir de VE = 1.0, ceci pour les 3 températures, lorsque la concentration initiale en méthane est de 25%. Finalement, l'ensemble des conditions opératoires précédentes étant encore observé excepté la pression, cette dernière est élevée à 25 torr. A 2365 K, l'arc n'a pu fonctionner normalement et les essais n'ont pas été poursuivis à cette température de cathode. Les résultats obtenus à 2480 K et 2600 K sont consignés respectivement sur les figures 18 et 19. La figure 10 (2480 K) indique des rendements très bas en polymère, quelle que soit la concentration en méthane initial et la figure 18 montre l'absence de minima caractéristiques pour les

concentrations de méthane et d'éthylène dans le cas d'une concentration initiale de 10% en méthane. En général, l'acétylène croît et l'éthylène décroît lorsque la VE augmente. A 2600 K, les rendements en polymère sont similaires à ceux observés à 2480 K et il en va de même des tendances manifestées par les concentrations de l'éthylène, de l'acétylène et du méthane dans la phase gazeuse, à part quelques exceptions non significatives (voir figures 11 et 19).

Les tableaux 1 à 9 résument les conditions des essais et les résultats obtenus.

5.3 Discussion sur le rendement de polymérisation et la composition de la phase gazeuse.

D'une manière générale, on obtient des maxima de rendement lorsque la pression est basse (5 torr), la concentration en méthane initial étant faible ou moyenne (10 et 20%) et le temps de résidence élevé (VE faible). L'augmentation de la valeur de ces facteurs entraîne une diminution considérable de rendement en polymère. L'augmentation de température de la cathode augmente la valeur des maxima obtenus entre 0 et 1.0 VE (figures 9, 10 et 11). Considérant les résultats obtenus à 5 torr, on peut supposer que le méthane initial sert essentiellement à former CH_4^+ utilisé pour former les polymères suivant les équations [1 à 4]. La faible pression opératoire permet la conservation optimale de cette espèce, d'où l'obtention d'un rendement maximum en produit. On constate cependant une diminution de rendement à 25% de CH_4 initial: une diminution de la concentration en argon (agent de transfert d'énergie suivant [21]), peut en être la cause, ainsi d'ailleurs qu'une diminution de l'énergie des électrons. L'augmentation observée des maxima de rendement avec la température est probablement reliée à une augmentation du flux des électrons thermoioniques et à une augmentation corrélative de la concentration en CH_4^+. En ce qui concerne l'existence d'un maximum de rendement de polymère en fonction de VE pour

une pression et une concentration en CH_4 initial données, on suppose que des temps de résidence trop élevés favorisent des réactions antagonistes telles que la neutralisation de CH_4^+ avec des électrons lents présents dans le milieu, tandis que des temps de résidence trop courts diminuent la concentration de CH_4^+. Un compromis entre les deux tendances favorise les conditions optimales de formation pour CH_4^+.

L'examen des profils de concentrations pour l'éthylène, l'acétylène et le méthane dans la phase gazeuse à 5 torr (figures 12, 13 et 14) montre que les courbes passent par un minimum (excepté le méthane qui présente une anomalie pour 10% de méthane initial) pour des conditions conduisant à un maximum de rendement en polymère. Ceci confirmerait la conversion optimale de CH_4 en CH_4^+ et finalement en polymère, avec la formation d'un minimum de substances intermédiaires telles l'éthylène et l'acétylène. Les figures 12 et 13 montrent une augmentation de la concentration en éthylène, en acétylène et, dans certains cas, en méthane lorsque VE augmente. Dans un tel cas, il est possible que le temps de séjour devienne suffisamment court pour empêcher une partie de CH_4 de réagir et CH_4 en excès est éjecté tel quel de la cathode en concentrations d'autant plus élevées que le temps de séjour est plus court. La réaction d'ionisation du méthane peut également être remplacée par une réaction du type:

$$C_2H \cdot + H\cdot \rightarrow C_2H_2 \qquad [37]$$

le temps de séjour étant insuffisant pour générer CH_4^+. L'éthylène peut également se former, lors de temps de séjour courts, suivant le schéma:

$$2CH_4 \rightarrow 2CH_3 \cdot + H_2 \qquad [38]$$

$$2CH_3\cdot \rightarrow C_2H_4 + H_2 \qquad [39]$$

Les figures 12 et 13 (respectivement 2365 et 2480 K) montrent également une croissance du pourcentage en éthylène et parfois en méthane pour VE petit (temps de séjour long). Dans ce cas, la probabilité de réactions secondaires augmente et on pourrait avoir, avec des électrons lents:

$$CH_4^+ + e \rightarrow CH_4 \qquad [40]$$

ces électrons lents étant également susceptibles de générer des radicaux du type mentionné dans l'équation [38], si bien que l'équation [39] devient également possible.

A 2600 K (figure 14), on observe, pour des concentrations élevées de méthane initial, une augmentation de la concentration en acétylène et une diminution des concentrations en éthylène et en méthane pour VE plus grand que 0.4. Dans ce cas, l'augmentation de température devrait privilégier l'équation [37] au détriment de la réaction [39].

Pour une pression opératoire de 15 torr, les phases gazeuses sont décrites par les figures 15, 16 et 17 pour différentes conditions. L'interprétation des minima observés à 2365 K pour 10 et 20% de CH_4 initial est la même que précédemment. Le minimum observé pour l'éthylène est cependant plus élevé (15%) que pour la situation correspondante à 5 torr (5%), ce qui est en accord avec les rendements en polymère décroissant avec l'augmentation de pression (figure 9). On observe une augmentation de la concentration en acétylène et une diminution de la concentration en éthylène pour VE supérieur à 1.0 et une concentration initiale en méthane égale à 25% (figure 15). On peut supposer que la nature énergétique des électrons, soit favorise l'équation [37], soit permet la déshydrogénation de C_2H_4 en C_2H_2. Il en résulterait l'augmentation d'acétylène au détriment de l'éthylène.

A 2480 K et 15 torr les maxima de rendement ne sont plus clairement définis ou bien leur valeur est faible. Les concentrations corres-

pondantes de l'éthylène et du méthane suivent une tendance similaire, sauf en ce qui concerne l'acétylène (figure 16). Au-delà de VE = 1.0, la tendance à la croissance de l'acétylène et à la décroissance de l'éthylène s'accentue; la cathode creuse semble évoluer vers un milieu contrôlé plutôt par des manifestations et d'électrons lents.

A 2600 K et 15 torr, les tendances observées à 2480 K s'accentuent. Cependant, la concentration en éthylène croît légèrement au-delà de VE = 1.0, ceci pouvant être dû à une concentration croissante en électrons lents (thermoioniques) résultant de l'accroissement de la température. On voit également apparaître un maximum de concentration pour l'éthylène et le méthane dans la phase gazeuse pour un maximum de rendement en polymère lorsqu'on utilise un mélange initial à 10% de méthane. Ceci est en opposition avec les observations effectuées à 5 torr qui indiquent un minimum dans les concentrations en phase gazeuse pour des conditions qui conduisent à un maximum de rendement en polymère. Ces conditions semblent toujours définir des conditions favorables de promoteurs, mais la conversion privilégiée n'est plus le polymère mais bien l'éthylène et le méthane.

A 25 torr et 2460 K ainsi que 2600 K (figures 18 et 19), on retrouve, de manière encore accentuée, toutes les tendances observées à 15 torr et qui croissent avec la température

5.4 Concentrations électroniques dans la cathode creuse

Les concentrations électroniques jouant un rôle important dans les modèles proposés pour la polymérisation du méthane en cathode creuse, il a été jugé utile de procéder à quelques mesures de telles concentrations dans la cathode creuse utilisée pour les essais de polymérisation. Pour la théorie et le mode opératoire, on voudra bien se référer aux sections 3.2 et 4.2.3.4.

Une série de mesures ont été effectuées, mettant en oeuvre les pressions extrêmes (5 et 25 torr) ainsi que les concentrations et températures utilisées lors des essais. Une cathode de 4 cm a été utilisée dans tous les cas. Un exemple de calcul est donné ci-dessous: il porte sur un essai effectué à 25 torr, 2365 K, en utilisant un mélange méthane-argon à 10% de méthane. En ayant recours aux courbes d'étalonnage illustrées à la figure 20, conjointement avec les intensités relevées lors de mesures faites à l'intérieur de la cathode creuse, on a obtenu le profil de raie H_α représenté à la figure 21. La largeur de cette raie mesurée à mi-hauteur, soit 0.272 nm, a permis l'utilisation des équations [7] et [8]. On a:

$$N_e = \left[671.4+(-227.5\ell n2.72+44.72\ell n2.72^2-2.325\ell n2.72^3)\right]x2.72^{3/2}x10^{13}$$

$$N_e = 2.37 \times 10^{16}\ cm^{-3}$$

Ce point est représenté sur la figure 22, ainsi que d'autres calculés de la même manière. L'examen de la figure 22 montre qu'à 5 torr et 2365 K la concentration électronique est élevée pour 10% CH_4 mais baisse très rapidement avec l'augmentation de concentration en CH_4. Par contre, la figure 9 montre que pour ces conditions le rendement en polymère reste élevé. D'autre part, et en choisissant encore le cas de 5 torr et 10%, on constate que la concentration électronique baisse également très rapidement avec la température, alors que le rendement en polymère ne suit pas cette tendance comme l'indiquent les figures 9, 10 et 11. On peut supposer que, dans le premier cas, les électrons lents disparaissent majoritairement, ne laissant subsister que les électrons rapides, susceptibles de générer le promoteur CH_4^+. Dans le second cas, les électrons lents à la fois présents et générés par effet thermoionique contrôleraient la formation de radicaux également générateurs de polymères. Ceci expliquerait à la fois leur disparition instantanée (pas d'effet Stark) et le maintien de rendements élevés (augmentation de la contribution radicalaire à la

formation de polymères). Il y aurait lieu d'établir une distribution énergétique des électrons à l'aide, par exemple, d'une sonde de Langmuir mais ceci est un problème expérimental difficile à résoudre.

5.5 Analyses

5.5.1 Spectres d'absorption en IR et UV

Se référant à la section 4.2.2 pour le mode opératoire, les résultats obtenus en spectrométrie d'absorption infrarouge sont illustrés sur le diagramme d'absorption de la figure 23, le diagramme de référence étant montré à la figure 24. Il y a lieu de mentionner préalablement que le produit contient de faibles quantités d'oxygène et d'azote (environ 0.5%), tel que déterminé par analyse centésimale (Laboratoire des Mines, Energie et Ressources d'Ottawa). La comparaison des diagrammes 22 et 23 montre les caractéristiques suivantes:

a) Entre 3650 et 3100, l'absorption peut être attribuée aux liaisons O-H, N-H et aux liaisons acétyléniques. Etant donné la faible concentration en O et N dans le produit, l'absorption dans cette région du spectre serait due, en bonne partie, à la présence de liaisons acétyléniques.

b) Entre 3150 et 3000 cm^{-1} , l'absorption peut être attribuée aux liaisons éthyléniques et aromatiques. On verra plus loin que les liaisons aromatiques sont absentes du sein du polymère. Il reste donc la présence de liaisons éthyléniques.

c) La région 2000-1800 cm^{-1} est caractérisée par l'absorption de liaisons aromatiques; le diagramme ne présente aucune absorption et il y a donc absence d'aromatiques dans le polymère. Ceci est confirmé par l'absence d'absorption dans la région 900-690 cm^{-1}.

d) Entre 1740 et 1500 cm^{-1}, l'absorption peut être attribuée aux liaisons éthyléniques, à C = O, C = N et aux aromatiques. Pour les raisons déjà invoquées, l'absorption dans cette région est à attribuer aux liaisons éthyléniques et, dans une moindre mesure, aux liaisons C = O et C = N.

En résumé, le polymère présente des liaisons éthyléniques, acétyléniques, des liaisons carbone-oxygène et carbone-azote, ces deux dernières en faibles proportions. Il y a absence de noyaux aromatiques.

On a également procédé à une analyse par spectrométrie d'absorption UV (voir également section 4.2.2). Les résultats sont indiqués sur les figures 25 et 26. La figure 25 montre l'absorption caractéristique due à un noyau aromatique (benzène) en solution dans l'éthanol 95%. La figure 26, représentative du spectre pour le polymère dissous dans l'éthanol 95% également, montre l'absence d'aromatiques dans le polymère. Le spectre de l'éthanol est pratiquement constitué par la ligne des abscisses. L'absorption importante observée vers 200 nm est attribuable aux liaisons acétyléniques. Entre 215 et 250 nm, on observe une absorption moins importante qui est due à la présence de liaisons éthyléniques conjuguées.

En résumé, la présence de triples et doubles liaisons est conformée, ces dernières pouvant être présentes sous forme de doubles liaisons conjuguées. L'absence de liaisons aromatiques est également confirmée.

5.5.2 Spectrogrammes de masse du polymère

Les figures 27 et 28 illustrent les spectrogrammes de masse, obtenus par chauffage à 580 K dans le spectrographe d'un échantillon de polymère produit, toutes conditions égales d'ailleurs, à

respectivement 5 torr - 10% CH_4 initial, 5 torr - 25% CH_4 initial, 25 torr - 10% CH_4 initial et 25 torr - 25% CH_4 initial. Les mêmes figures indiquent que les spectres normalisés par rapport à l'intensité à m/e = 55 montrent un nombre maximum de types de particules, pour lesquelles m/e est compris entre 50 et 70, lorsque les conditions opératoires s'établissent à 5 torr et 10% de CH_4 dans le mélange [CH_4 + Ar]. Dans tous les cas, la longueur de la cathode était de 4 cm et sa température avait été fixée à 2365 K. D'autre part, la figure 9 montre que, pour les conditions indiquées, à savoir 5 torr et 10% CH_4, 2365 K et 4 cm étant respectivement la température et la longueur de cathode, on obtient un maximum de rendement en polymère. On peut en inférer, à première vue, que le maximum de rendement coïncide avec l'obtention d'un produit dont le nombre de carbones dans la chaîne polymérisée est minimal, ce qui est une constatation intéressante puisqu'elle converge vers l'objectif fixé.

5.6 Rendement

Lorsqu'on exprime le rendement global de l'opération de production de polymères par l'expression:

$$R = 100 \frac{[(M_{CP} - 1.57/13.57)/12 \times 19] \times 208.5 \text{ (cal)} \times 4.18}{\text{Puissance mise en oeuvre, J/min}} \qquad [41]$$

on obtient, à l'aide des tableaux 1 à 9, des valeurs très faibles, de l'ordre de 1% dans les meilleures conditions (par exemple essai no 57 du tableau 5).

L'expression [41] résulte de l'utilisation de l'équation [29] et de la discussion exposée dans la section 4.2.4.2. Cependant, les résultats de l'équation [41] peuvent être améliorés par une récupération bien étudiée de l'énergie utilisée. Mais tel n'était pas le but de cette étude. C'est pourquoi il est préférable de mesurer, dans l'état actuel de l'étude, le gain thermique obtenu par mol de

CH_4 initial dans le processus direct de formation du polymère (suppose être $C_{19}H_{40}$) soit G_{TH}, ceci en conformité avec l'équation [35]. Une série de valeurs pour G_{TH} apparaissent dans le tableau 10, pour les conditions optimales obtenues au cours des essais. Le gain thermique est également donné en fonction du CH_4 réellement utilisé, soit G'_{CH_4} (équation [20]).

6. CONCLUSIONS

On a procédé à la polymérisation du méthane en cathode creuse. Le produit solide condensé sur les parois refroidies du réacteur est associé à un dépôt de carbone sur l'anode chaude (1850 K). On obtient des rendements élevés (carbone fixé sous forme de polymère/carbone initial dans le méthane) lorsqu'on opère à faible pression (5 torr) et avec des concentrations de méthane de 10 à 20% dans un mélange [méthane + argon], ainsi qu'un temps de résidence d'environ 1 seconde dans la cathode creuse. Le rendement, évalué sur la base du méthane initial et du méthane effectivement utilisé (c'est-à-dire en ne tenant pas compte du méthane représenté par le carbone déposé), atteint respectivement 60 et 90%. Une élévation de température de la cathode semble favoriser les rendements. L'hypothèse de base conduisant à l'utilisation de la cathode creuse est la formation d'un promoteur ionique CH_4^+. Cependant, l'examen des courbes de concentrations des seuls composés présents dans la phase gazeuse, à savoir l'éthylène, l'acétylène et le méthane (outre l'hydrogène), indique également la possibilité de polymérisation par un processus radicalaire.

La concentration électronique a été mesurée dans la cathode à l'aide de l'élargissement observé de la raie H_α. A faible pression et une basse concentration en méthane (conditions de rendement élevé) la concentration électronique est élevée (de l'ordre de 3×10^{16} cm^{-3}) mais baisse rapidement avec la concentration en méthane initial ce qui n'est pas le cas pour les rendements

correspondants en produit. On conclut que, pour ces conditions à rendement très favorable, la diminution de la concentration électronique devrait être attribuée à la disparition des électrons lents qui, dans ce cas, ne jouent pas un rôle important, contrairement aux processus impliqués à hautes pressions (25 torr, par exemple).

L'analyse du produit, par spectre d'absorption infrarouge et ultraviolet, montre l'existence de liaisons éthyléniques et acétyléniques et de liaisons, peu nombreuses, de carbone-azote et carbone-oxygène, l'oxygène et l'azote étant présents en faibles proportions. Le rapport H/C est égal à 1.57. Les liaisons aromatiques sont absentes. Une analyse du produit par décomposition au spectrographe de masse montre que le maximum de rendement coïncide avec l'obtention d'un produit dont le nombre de carbones dans la chaîne polymérisée est minimal, ce qui est une constatation intéressante puisqu'elle converge vers l'objectif fixé.

Le rendement énergétique global est très faible car il n'a pas été optimisé (ceci n'était pas le but de cette étude). Il est de l'ordre de 1% (équation [41]). Il est plus intéressant d'évaluer le gain thermique occasionné par une réaction endothermique de polymérisation (méthode directe) conduisant, pour les besoins de l'illustration, à un hydrocarbure solide en C_{19}, soit $C_{19}H_{40}$. On trouve des gains maxima de l'ordre de 10.5 kcal/mol CH_4 initial, le gain thermique théorique total étant de + 10.97 kcal/mol CH_4 initial. Dans le cas de l'obtention du même hydrocarbure, avec le même rendement, par la méthode de Fischer-Tropsch, la perte thermique est de l'ordre de -55 kcal/mol CH_4 initial. Ces chiffres mettent en évidence l'intérêt d'une méthode directe de formation d'hydrocarbures.

7. RECOMMANDATIONS

A la lumière des résultats obtenus et des phénomènes observés lors de la présente étude, on propose que les points suivants soient développés dans une étape ultérieure.

7.1 Etude des variables qui n'ont pas été examinées

La puissance électrique, les variations de la distance interélectrodes et la nature du gaz porteur (hélium au lieu d'argon) sont examinées. L'augmentation de la distance interélectrodes, à puissance constante, augmente le potentiel de décharge et, par conséquent, l'énergie des électrons dans la cathode creuse. Il peut en résulter une augmentation de la concentration en promoteur CH_4^+ et une augmentation correspondante en polymère. En ce qui concerne la substitution de l'hélium à l'argon, l'hélium présente des niveaux métastables en ^1S (23.08 et 23.73 eV) et il est intéressant d'observer le transfert d'énergie de ces particules hautement énergétiques vers CH_4 et ses conséquences sur la polymérisation.

7.2 Variation de la thermoémissivité

La thermoémissivité de la cathode devrait jouer un rôle important dans le flux d'électrons fournis au milieu cathodique. On peut donc envisager d'utiliser des métaux réfractaires à émissivités thermoioniques différentes, soit le tantale et le thorium dont les fonctions de travail sont respectivement 4.0 et 3.4 eV. Le tungstène, qui a ét utilisé jusqu'à ce jour, a une fonction de travail de 4.4 eV.

7.3 Influence de la grandeur de la surface cathodique émissive

On peut mettre en évidence l'influence de la grandeur de la surface émissive cathodique en utilisant 2 cathodes coaxiales de manière à ce que la section de la couronne creuse cylindrique obtenue soit égale à la section d'une cathode cylindrique utilisée dans les essais précédents, soit 3 mm de diamètre intérieur. On peut ainsi, pour un matériau donné (le plus prometteur choisi parmi le tungstène, le tantale ou le thorium) et une même vitesse linéaire, ainsi qu'un même débit de gaz, évaluer l'effet de surface.

7.4 Analyse spectroscopique

Il serait intéressant d'effectuer des observations spectroscopiques directement à l'intérieur de la cathode afin d'observer la présence d'espèces radicalaires associées à la décomposition thermique, en particulier CH. Trois spectres de bande pour CH débutent respectivement à 314 nm, 390 nm et 430 nm. De tels résultats permettraient d'établir si CH_4^+ est le seul promoteur responsable de la réaction de polymérisation ou s'il existe d'autres contributions radicalaires possibles.

8. REMERCIEMENTS

Le présent travail a pu être réalisé grâce à l'octroi du contrat no 1ST84-00189 accordé par le Ministère Fédéral des Approvisionnements et Services, pour le compte du Ministère Fédéral des Mines, Energie et Ressources. L'auteur a beaucoup apprécié les très fructueuses discussions tenues avec V. M. Allenger, déléguée scientifique du Ministère de Mines, Energie et Ressources pour le projet.

9. BIBLIOGRAPHIE

1. Dr. V. Allenger, Laboratoires Mines, Energie, Ressources, Ottawa. Communication personnelle (novembre 1983).

2. Ibid.

3. W.A. Gruse, D.R. Stevens, Chemical Technology of Petroleum, McGraw-Hill Inc. (1960).

4. V. Grignard, Traité de chimie organique, p. 82, Masson et Cie Editeurs (1953).

5. A.M. Przhonsky, N.G. Nemtzeva, 5th International Symposium on Plasma Chemistry (IUPAC). Proceedings, p. 283, Heriot-Watt University, Edimburgh, Scotland (1981).

6. C.E. Melton, J. Chem. Phys., 33, 647 (1960).

7. U. Carmi, A. Inspektor, R. Avni, Plasma Chem. and Plasma Process., 1, 233 (1981).

8. H. Takey, Y. Ishigami, J. Vac. Sc. Techn., 8, (1971).

9. J.B. Hasted, Physics of Atomic Collisions, Butterworth, London (1964).

10. A.M. Przhonsky, N.G. Nemtzeva, IUPAC Symposium, Heriot-Watt University, Proceedings, p. 283, Edimburgh, Soctland (1981).

11. R.A. Hill, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, Vol. 7, pp. 401-410, Pergamon Press Ltd (1967).

12. Ibid.

13. Ibid.

14. A. Cornu, R. Massot, Compilation of Mass Spectral Data, 2nd Edition, Vol. 1 et 2, Heyden and Son, Philadelphia, USA (1979).

15. R. Stair, W.E. Schneider, J.K. Jackson, Applied Optics, Vol. 2, 11, pp. 1151-1154 (1963).

16. J.M. Smith and H.C. Van Ness, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, p. 138, McGraw-Hill, 2nd Edition (1959).

17. R.C. Weast, Handbook of Physics and Chemistry, CRC Press, 57th Edition, pp. C-726 et C-745 (1977).

Tableau 1A. Conditions et no des essais expérimentaux effectués. Dans tous les cas: ampérage = 12A; distance interélectrodes = 3 mm.

No des essais	Longueur de cathode, cm	Température de cathode, K	Pression torr	Concentration, % CH_4 dans $[CH_4 + Ar]$
1	5	2365	5	10
6,7			5	20
11			5	25
2, 3, 13			15	10
8			15	20
10, 14			15	25
5, 4			25	10
9			25	20
12			25	25
27	5	2480	5	10
16			5	20
17, 28, 29			15	10
18, 19			15	20
15, 20, 21			15	25
22			15	35
23, 24			25	10
25, 26			25	20
31, 36	5	2600	5	10
32, 34, 38			5	20
39			5	25
30			15	10
33, 40			15	20
35			15	25
37			25	20
41, 45	4	2365	5	10
43			5	20
51			5	25
42, 52			15	10
44, 47			15	20
50.			15	25
46, 49			25	10
48			25	20
57	4	2480	5	20
56			5	25
60			15	10
61			15	20
53, 54, 62			15	25
55, 58			25	10
59			25	20

Tableau 1A (suite) Conditions et no des essais expérimentaux effectués. Dans tous les cas: ampérage = 12A; distance interélectrodes = 3 mm.

No des essais	Longueur de cathode, cm	Température de cathode, K	Pression torr	Concentration, % CH_4 dans $[CH_4 + Ar]$
66, 69, 71	4	2600	5	10
67			5	20
64			15	10
65, 72			15	20
68			25	10
70, 73			25	20
63			25	25
74, 83, 86	2.5	2365	5	10
84, 88			5	20
75, 76			5	25
85			15	10
77, 87			15	20
78			15	25
79, 82			25	10
80, 81			25	20
96	2.5	2480	5	10
97			5	20
90			15	10
89, 91			15	20
94			15	25
92, 99			25	10
93, 98			25	20
95			25	25
103, 108	2.5	2600 K	5	10
104, 112			5	25
102, 111			15	10
110			15	20
106			15	25
101, 109			25	10
100, 107			25	20
105			25	25

Résultats des essais de décharges en cathode creuse
en présence de CH_4 + Ar

1. Essais avec une cathode en W de 5 cm de longueur

Tableau I. Température de la cathode: 2365 K. Ampérage: 12 A

Essai no	Pression torr	Alimentation du méthane [Ar + CH_4] mol % CH_4	mmol/min C_{CH_4}	cm^3/min STP CH_4	Ar	Voltage de décharge V	Vélocité d'espace	carbone déposé mg/min, M_{CA}	mmol/min, $M_{CA}/12$	Produit déposé mg/min M_{CP}	Equivalent mmol carbone/min, $M_{CP}(1-1.57/13.57)/12$	Rendement % $\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12\ C_{CH_4}}$	$\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})}$	Composition de la phase initiale En % de C_{CH_4} Ethylène	Acétylène	Méthane	En % de $(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})$ Ethylène	Acétylène	Méthane
1	5	10	0.134	3	25	26	0.142	0.86	0.072	0.70	0.052	38.8	83.8	4.1	0	1.1	3.9	0	2.4
2	15	10	0.313	7	61	30	0.331	0.75	0.063	1.65	0.121	39.0	48.4	16.0	2.9	7.5	20	3.4	10.8
3	15	10	0.313	7	61	30	0.331	0.75	0.063	1.59	0.117	37.4	46.8	15.3	5.4	6.8	19.2	6.8	8.5
4	25	10	0.625	14	120	34	0.661	1.6	0.133	0.75	0.055	8.8	11.2	24.0	5.0	17.0	30.4	6.4	21.6
5	25	10	0.625	14	120	34	0.661	1.94	0.162	0.75	0.055	8.8	9.6	22.4	4.7	15.8	30.2	6.3	21.3
6	5	20	0.268	6	25	39	0.283	1.20	0.100	1.40	0.103	38.4	62.3	7.3	0	6.5	11.6	0	10.3
7	5	20	0.268	6	25	38	0.283	1.29	0.108	1.40	0.103	38.4	64.3	6.0	0.3	7.0	10.1	0.5	11.8
8	15	20	0.692	15.5	61	35	0.731	3.0	0.250	3.0	0.221	31.9	50.0	13.9	0.5	8.1	21.8	0.8	12.7
9	25	20	1.339	30	120	40	1.415	4.3	0.358	2.0	0.147	11.0	15.0	11.2	9.9	16.8	15.2	13.5	22.9
10	15	25	0.893	20	61	44	0.944	3.4	0.280	2.10	0.153	17.1	25.0	7.9	13.0	11.0	12.5	16.1	16.1
11	5	25	0.446	10	30	37	0.471	3.4	0.220	2.10	0.140	31.0	61.4	4.8	3.5	2.0	9.5	6.9	4.0
12	25	25	1.70	38	120	47	1.797	6.0	0.500	2.07	0.152	8.9	12.7	8.4	15.6	11.8	11.9	22.2	16.8
13	15	10	0.313	7	61	32	0.331	1.8	0.150	1.0	0.074	23.6	45.4	11.5	0	7.0	22.0	0	13.4
14	15	25	0.893	20	61	42	0.944	3.7	0.308	2.4	0.176	19.7	30.1	10.2	8.1	8.9	14.6	13.5	13.6

Résultats des essais de décharges en cathode creuse
en présence de CH_4 + Ar

I. Essais avec une cathode en W de 5 cm de longueur

Tableau 2. Température de la cathode: 2480 K. Ampérage: 12A

Essai no	Pression torr	Alimentation du méthane [Ar + CH_4] mol % CH_4	mmol/min C_{CH_4}	cm³/min STP CH_4	Ar	Voltage de décharge V	Vélocité d'espace	carbone déposé mg/min, M_{CA}	mmol/min, $M_{CA}/12$	Produit déposé mg/min M_{CP}	Equivalent mmol carbone/min, $M_{CP}(1-1.57/13.57)/12$	Rendement % $\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12\ C_{CH_4}}$	$\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})}$	Composition de la phase initiale En % de C_{CH_4} Ethylène	Acétylène	Méthane	En % de $(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})$ Ethylène	Acétylène	Méthane
15	15	25	0.893	20	61	42	0.944	3.9	0.325	1.0	0.074	8.3	13.0	13	8	11	20.4	12.6	17.3
16	5	20	0.268	6	25	37	0.283	2.2	0.183	1.0	0.074	27.6	87.1	2.0	0.6	7.2	6.3	1.9	3.8
17	15	10	0.313	7	65	29	0.331	1.8	0.150	1.0	0.074	23.6	45.4	12.5	0	7.0	24.0	3.0	13.4
18	15	20	0.714	16	61	25	0.755	3.0	0.250	1.3	0.096	13.4	20.6	9.8	9.4	13.6	15.1	14.4	20.9
19	15	20	0.690	15.5	61		0.731	3.0	0.250	1.2	0.088	12.7	19.9	13.0	8.0	14.0	20.4	12.5	21.9
20	15	25	0.893	20	61	35	0.944	4.7	0.392	0.8	0.059	6.6	11.8	10.2	10.2	8.9	16.2	16.2	15.9
21	15	25	0.893	20	61	44	0.944	3.0	0.250	1.1	0.081	9.1	12.6	11.2	7.2	11.3	16.3	12.0	16.4
22	15	35	1.429	32	61	44	1.510	9.5	0.792	1.0	0.074	5.2	11.6	7.3	6.6	11.3	16.4	14.8	25.4
23	25	10	0.580	13	120	26	0.613	2.0	0.167	0.5	0.037	6.4	9.0	14.2	9.5	17.6	16.2	10.2	18.8
24	25	10	0.580	13	120	25	0.613	2.5	0.210	0.8	0.050	10.2	13.5	13.1	8.1	12.0	19.5	12.7	18.8
25	25	20	1.339	30	120	40	1.415	4.3	0.358	1.5	0.111	8.2	11.3	12.3	14.3	15.3	16.8	19.6	20.9
26	25	20	1.339	30	120	41	1.415	4.4	0.366	1.3	0.096	7.1	9.9	10.5	17.0	12.0	14.5	23.4	17.5
27	5	10	0.179	4	35	32	0.189	0.75	0.063	1.5	0.105	61.4	90.5	2.3	0	1.0	3.5	0	1.6
28	15	10	0.313	7	61	26	0.331	1.80	0.150	1.1	0.081	25.8	49.6	8.9	2.0	4.0	19.0	3.8	7.7
29	15	10	0.313	7	61	32	0.331	1.60	0.133	1.0	0.074	23.6	50.4	14.0	1.0	4.4	22.3	1.7	7.0

Résultats des essais de décharges en cathode creuse
en présence de CH_4 + Ar

I. Essais avec une cathode en W de 5 cm de longueur

Tableau 3. Température de la cathode: 2600 K. Ampérage: 12 A

Essai no	Pression torr	Alimentation du méthane [Ar + CH_4] mol % CH_4	mmol/min C_{CH_4}	cm^3/min STP CH_4	Ar	Voltage de décharge V	Vélocité d'espace	carbone déposé mg/min, M_{CA}	mmol/min, $M_{CA}/12$	Produit déposé mg/min M_{CP}	Equivalent mmol carbone/min, $M_{CP}(1-1.57/13.57)/12$	Rendement % $\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12\ C_{CH_4}}$	$\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})}$	Composition de la phase initiale En % de C_{CH_4} Ethylène	Acétylène	Méthane	En % de $(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})$ Ethylène	Acétylène	Méthane
30	15	10	0.313	7	61	25	0.331	1.4	0.117	0.9	0.066	21.0	33.7	14.0	3.0	6.0	22.4	4.8	9.6
31	5	10	0.223	5	45	29	0.236	1.2	0.100	1.6	0.118	52.9	95.9	1.8	0	1.0	3.3	0	1.8
32	5	20	0.268	6	25	30	0.283	1.7	0.142	1.5	0.111	41.4	88.0	1.2	1.1	1.1	2.6	2.4	2.4
33	15	20	0.692	16	61	35	0.731	2.0	0.125	1.5	0.111	16.0	19.6	16.5	12.5	11.5	20.1	15.2	14.0
34	5	20	0.357	8	25	34	0.377	2.6	0.183	1.7	0.125	35.0	88.6	2.6	2.6	1.4	5.3	5.3	2.8
35	15	25	0.938	21	60	29	0.991	4.9	0.408	1.3	0.096	10.2	18.0	6.8	6.7	14.0	12.0	11.9	24.8
36	5	10	0.223	5	45	28	0.236	1.4	0.117	1.3	0.098	43.0	92.5	2.3	0	1.0	4.6	0	2.0
37	25	20	1.339	30	120	28	1.415	5.0	0.417	1.3	0.096	7.1	10.4	10.0	13.0	21.4	14.5	18.9	31.1
38	5	20	0.268	6	25	32	0.283	1.8	0.150	1.4	0.103	38.4	87.2	2.0	2.0	1.7	4.5	4.5	3.9
39	5	25	0.357	8	25	16	0.377	1.3	0.108	1.0	0.074	21.0	29.7	13.9	1.2	18.8	9.9	1.7	27.0
40	15	20	0.692	16	61	34	0.731	1.8	0.150	1.7	0.125	18.0	23.0	13.8	10.4	13.0	17.6	13.3	16.6

Résultats des essais de décharges en cathode creuse
en présence de CH_4 + Ar

II. Essais avec une cathode en U de 4 cm de longueur

Tableau 4. Température de la cathode: 2365 K. Ampérage: 12 A

Essai no	Pression torr	Alimentation du méthane [Ar + CH_4] mol % CH_4	mmol/min C_{CH_4}	cm³/min STP CH_4	cm³/min STP Ar	Voltage de décharge V	Vélocité d'espace	carbone déposé mg/min, M_{CA}	carbone déposé mmol/min, $M_{CA}/12$	Produit déposé mg/min M_{CP}	Produit déposé Equivalent mmol carbone/min, $M_{CP}(1-1.57/13.57)/12$	Rendement % $\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12\,C_{CH_4}}$	Rendement % $\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})}$	Composition de la phase initiale En % de C_{CH_4} Ethylène	Méthylène	Méthane	En % de $(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})$ Ethylène	Méthylène	Méthane
41	5	10	0.133	3	25	30	0.176	0.56	0.047	1.0	0.073	55.0	85.0	3.6	0	6.2	5.6	0	9.6
42	15	10	0.313	7	61	30	0.413	0.8	0.067	1.7	0.125	39.9	51.0	14.0	0	9.2	16.0	0	10.9
43	5	20	0.357	8	32	35	0.472	2.5	0.208	1.65	0.122	34.2	81.8	3.0	0	2.7	7.2	0	4.4
44	15	20	0.690	16	63	32	0.911	3.4	0.283	1.1	0.081	11.7	20.0	8.0	9.0	9.0	13.6	15.3	15.3
45	5	10	0.133	3	25	30	0.176	0.62	0.052	0.8	0.061	44.4	85.9	3.1	0	6.2	5.0	0	10.0
46	25	10	0.625	14	120	28	0.826	2.3	0.192	0.77	0.057	9.1	13.2	12.3	11.5	12.5	17.7	15.9	17.3
47	15	20	0.692	16	61	35	0.927	3.8	0.316	1.4	0.103	14.9	27.4	7.1	7.0	7.2	13.1	12.9	13.3
48	25	20	1.340	30	120	35	1.770	4.2	0.350	1.5	0.111	8.3	11.2	9.5	18.0	11.0	12.9	24.3	14.9
49	25	10	0.625	14	120	26	0.826	4.7	0.392	0.64	0.047	7.5	18.2	6.2	4.8	8.1	16.6	12.9	20.0
50	15	25	0.893	20	61	30	1.180	3.7	0.308	1.0	0.074	8.2	12.6	18.2	6.4	4.4	27.8	9.8	6.7
51	5	25	0.357	8	25	40	0.472	2.3	0.192	1.4	0.103	28.9	62.4	5.0	2.0	4.0	10.8	4.3	8.6
52	15	10	0.313	7	61	29	0.413	1.9	0.158	1.0	0.076	24.0	49.0	7.5	1.0	5.0	15.0	2.0	9.2

Résultats des essais de décharges en cathode creuse
en présence de CH_4 + Ar

II. Essais avec une cathode en U de 4 cm de longueur

Tableau 5. Température de la cathode: 2480 K. Ampérage: 12 A

Essai no	Pression torr	Alimentation du méthane [Ar + CH_4] mol % CH_4	mmol/min C_{CH_4}	cm^3/min STP CH_4	Ar	Voltage de décharge V	Vélocité d'espace	carbone déposé mg/min, M_{CA}	mmol/min, $M_{CA}/12$	Produit déposé mg/min M_{CP}	Equivalent mmol carbone/min, $M_{CP}(1-1.57/13.57)/12$	Rendement % $\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12\ C_{CH_4}}$	$\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})}$	Composition de la phase initiale En % de C_{CH_4} Ethylène	Acétylène	Méthane	En % de $(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})$ Ethylène	Acétylène	Méthane
53	15	25	0.938	21	60	41	1.239	4.5	0.375	1.8	0.133	14.2	23.6	4.1	11.9	14.1	6.8	19.7	23.4
54	15	25	1.16	26	60	30	1.535	3.3	0.275	2.1	0.155	13.4	17.5	10.0	15.0	15.0	22.5	19.5	19.5
55	25	10	0.625	14	120	25	0.826	2.9	0.242	0.7	0.052	8.3	13.6	8.7	11.3	13.0	14.3	18.9	21.3
56	5	25	0.357	8	25	38	0.472	2.6	0.217	1.3	0.096	26.8	68.6	4.7	1.0	2.2	12.0	2.6	5.6
57	5	20	0.268	6	25	35	0.354	1.3	0.108	2.0	0.147	54.9	91.8	3.0	0	1.0	5.0	0	1.7
58	25	10	0.625	14	120	25	0.826	2.7	0.225	0.6	0.044	7.0	11.0	12.2	10.3	9.0	19.1	16.1	14.1
59	25	20	1.340	30	120	25	1.770	5.7	0.475	2.3	0.169	12.6	19.5	9.0	14.3	6.0	13.9	22.0	9.2
60	15	10	0.525	11.7	110	29	0.680	3.5	0.290	1.3	0.096	17.9	39.0	9.5	1.5	6.0	21.2	3.3	13.3
61	15	20	1.250	28	110	40	1.621	4.0	0.333	2.2	0.162	12.9	17.7	11.0	12.0	12.0	15.0	16.3	16.3
62	15	25	1.563	35	65	35	2.065	4.6	0.383	2.6	0.192	12.3	16.2	6.0	19.0	14.0	7.9	25.0	18.5

Résultats des essais de décharges en cathode creuse
en présence de CH_4 + Ar

II. Essais avec une cathode en W de 4 cm de longueur

Tableau 6. Température de la cathode: 2600 K. Ampérage: 12 A

Essai no	Pression torr	Alimentation du méthane [Ar + CH_4] mol % CH_4	mmol/min C_{CH_4}	cm^3/min STP CH_4	Ar	Voltage de décharge V	Vélocité d'espace	carbone déposé mg/min, M_{CA}	mmol/min, $M_{CA}/12$	Produit déposé mg/min M_{CP}	Equivalent mmol carbone/min, $M_{CP}(1-1.57/13.57)/12$	Rendement % $\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12\ C_{CH_4}}$	$\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})}$	Composition de la phase initiale En % de C_{CH_4} Ethylène	Acétylène	Méthane	En % de $(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})$ Ethylène	Acétylène	Méthane
63	25	25	1.786	40	120	40	2.359	5.2	0.433	3.7	0.273	15.3	20.2	3.5	22	11	4.6	29	14.5
64	15	10	0.313	7	61	15	0.413	1.3	0.108	1.0	0.074	23.6	36.0	15.7	0	11.5	23.8	0	17.4
65	15	20	0.893	15.5	61	38	1.180	3.1	0.258	1.4	0.103	11.5	16.2	13.3	9.2	18.1	18.6	12.9	25.2
66	5	10	0.134	3	25	32	0.177	0.9	0.075	0.6	0.044	32.8	74.6	3.7	0	4.4	8.3	0	9.8
67	5	20	0.313	7	28	38	0.413	1.6	0.133	2.1	0.152	48.5	84.4	2.0	0	2.4	3.5	0	4.2
68	25	10	0.625	14	120	32	0.826	3.5	0.292	0.6	0.044	7.0	13.2	12.4	8.0	5.4	23.5	14.7	9.9
69	5	10	0.223	5	45	33	0.295	1.2	0.100	1.2	0.088	39.4	71.5	3.4	0	3.2	7.3	0	6.9
70	25	20	1.339	30	120	37	1.769	5.9	0.492	2.0	0.177	10.9	15.9	10.5	12.4	10.0	16.5	19.6	15.8
71	5	10	0.223	5	45	33	0.295	1.3	0.108	1.3	0,096	43	83.4	4.9	0	2.9	9.1	0	6.0
72	15	20	0.692	15.5	61	34	0.914	3.0	0.250	1.0	0.070	8.5	15.8	9.6	8.0	21.0	15.1	12.6	31.0
73	25	20	1.339	30	120	27	1.769	4.1	0.342	1.72	0.127	9.5	12.7	12.5	8.5	22.6	16.7	11.4	30.2

Résultats des essais de décharges en cathode creuse
en présence de CH_4 + Ar

III. Essais avec une cathode en U de 2.5 cm de longueur

Tableau 7. Température de la cathode: 2365 K. Ampérage: 12 A

Essai nº	Pression torr	Alimentation du méthane [Ar + CH_4] mol % CH_4	mmol/min C_{CH_4}	cm³/min STP CH_4	cm³/min STP Ar	Voltage de décharge V	Vélocité d'espace	carbone déposé mg/min, M_{CA}	carbone déposé mmol/min, $M_{CA}/12$	Produit déposé mg/min M_{CP}	Produit déposé Equivalent mmol carbone/min, $M_{CP}(1-1.57/13.57)/12$	Rendement % $\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12\ C_{CH_4}}$	Rendement % $\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})}$	Composition de la phase initiale En % de C_{CH_4} Ethylène	Acétylène	Méthane	En % de $(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})$ Ethylène	Acétylène	Méthane
74	5	10	0.201	4.5	41	35	0.425	1.45	0.120	0.75	0.055	27.3	67.9	5.1	0	2.8	12.7	0	7.0
75	5	25	0.357	8.0	25	40	0.755	2.2	0.183	1.00	0.074	20.7	42.5	10.7	2.0	5.4	22.0	4.2	11.1
76	5	25	0.357	8.0	25	47	0.755	1.5	0.125	1.4	0.101	28.8	44.4	13.1	2.5	7.4	20.2	3.8	11.4
77	15	20	0.692	15.5	61	31	1.463	3.2	0.267	1.1	0.081	11.7	19.0	10.4	10.9	7.5	17.0	17.8	12.2
78	15	25	0.893	20	61	40	1.888	3.4	0.283	1.25	0.092	11.2	15.1	12.9	12.3	7.9	18.8	18.0	11.5
79	25	10	0.625	14	120	24	1.321	2.4	0.200	1.3	0.096	15.4	22.5	10.1	10.5	11.0	14.8	15.4	16.2
80*	25	20	1.339	30	120	29	2.831	5.4	0.450	2.3	0.169	12.6	29.7	7.3	16.8	8.9	11.0	25.4	13.4
81	25	20	1.339	30	120	29	2.831	3.8	0.317	1.6	0.118	8.8	11.5	7.4	19.7	10.7	9.7	25.8	14.0
82	25	10	0.625	14	120	26	1.321	4.0	0.333	0.8	0.059	9.4	2.02	7.9	7.0	7.2	15.8	15.0	15.4
83	5	10	0.156	3.5	25	27	0.329	1.1	0.092	0.6	0.044	28.2	68.8	4.5	1.0	1.5	11.0	2.5	3.7
84	5	20	0.268	6.0	25	30	0.567	2.0	0.167	1.1	0.081	30.2	80.0	3.2	1.0	1.0	8.5	2.7	2.7
85	15	10	0.312	7.0	61	25	0.600	1.4	0.117	0.6	0.045	14.1	22.5	15.1	4.4	9.7	24.1	7.1	15.5
86	5	10	0.134	3.0	25	28	0.283	0.95	0.079	0.5	0.077	27.6	67.2	4.0	0	2.7	9.8	0	6.6
87	15	20	0.692	15.5	61	34	1.463	4.9	0.408	0.65	0.048	6.9	17.0	8.4	7.0	5.3	19.0	17.1	12.9
88	5	20	0.268	6.0	25	27	0.567	2.5	0.167	1.05	0.077	28.7	76.2	3.6	0.7	1.5	9.6	1.9	4.0

* Essai interrompu à plusieurs reprises. Résultats non fiables.

Résultats des essais de décharges en cathode creuse
en présence du CH_4 + Ar

III. Essais avec une cathode en W de 2.5 cm de longueur

Tableau 8. Température de la cathode: 2400 K. Ampérage: 12 A

Essai no	Pression torr	Alimentation du méthane [Ar + CH_4] mol % CH_4	mmol/min C_{CH_4}	cm³/min STP CH_4	cm³/min STP Ar	Voltage de décharge V	Vélocité d'espace	carbone déposé mg/min, M_{CA}	carbone déposé mmol/min, $M_{CA}/12$	Produit déposé mg/min M_{CP}	Produit déposé Equivalent mmol carbone/min, $M_{CP}(1-1.57/13.57)/12$	Rendement % $\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12\,C_{CH_4}}$	Rendement % $\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})}$	Composition de la phase initiale En % de C_{CH_4} Ethylène	Acétylène	Méthane	En % de $(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})$ Ethylène	Acétylène	Méthane
89	15	20	0.692	15.5	61	37	1.463	2.4	0.200	0.9	0.066	9.5	13.4	15.3	12.1	7.6	21.6	17.1	10.7
90	15	10	0.378	8.5	75	27	0.799	1.0	0.083	0.8	0.059	15.8	25.7	14.5	11.8	6.8	18.3	14.9	8.6
91	15	20	0.692	15.5	61	35	1.463	2.6	0.216	1.0	0.074	10.7	15.5	10.8	15.5	9.9	15.6	22.3	14.3
92	25	10	0.625	14	120	34	1.321	1.4	0.117	1.2	0.088	14.1	17.3	11.8	18.8	11.4	14.5	23.1	14.0
93	25	20	1.339	30	120	33	2.831	2.1	0.175	0.9	0.066	4.9	5.7	7.5	19.7	30.4	8.7	22.7	35.0
94	15	25	0.393	20	61	41	1.388	3.4	0.283	1.0	0.074	8.3	12.1	5.0	22.5	6.0	7.3	32.9	9.0
95	25	25	1.727	38	100	35	3.651	9.4	0.783	3.3	0.243	14.0	25.7	1.3	2.4	33.5	2.4	4.4	61.3
96	5	10	0.134	3	25	29	0.283	0.3	0.067	0.4	0.029	21.6	43.3	8.0	3.6	5.1	15.3	6.9	18.4
97	5	20	0.268	6	25	38	0.567	1.3	0.150	1.1	0.081	30.2	68.6	3.1	2.3	2.7	7.0	6.3	6.1
98	25	20	1.339	30	120	35	2.830	3.6	0.300	1.0	0.074	6.6	7.4	6.2	20.0	18.6	8.0	25.3	24.0
99	25	10	0.625	14	120	26	1.321	4.0	0.333	0.8	0.059	9.4	20.2	6.0	10.0	6.0	14.1	21.6	13.0

Resultats des essais de décharges en cathode creuse

en présence du CH_4 + Ar

III. Essais avec une cathode en U de 2.5 cm de longueur

Tableau 9. Température de la cathode: 2600 K. Ampérage: 12 A

Essai no	Pression torr	Alimentation du méthane [Ar + CH_4] mol % CH_4	mmol/min C_{CH_4}	cm³/min STP CH_4	cm³/min STP Ar	Voltage de décharge V	Vélocité d'espace	carbone déposé mg/min, M_{CA}	carbone déposé mmol/min, $M_{CA}/12$	Produit déposé mg/min M_{CP}	Produit déposé Equivalent mmol carbone/min, $M_{CP}(1-1.57/13.57)/12$	Rendement % $\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12\,C_{CH_4}}$	Rendement % $\frac{100M_{CP}(1-\frac{1.57}{13.57})}{12(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})}$	Composition de la phase initiale En % de C_{CH_4} Ethylène	Acétylène	Méthane	En % de $(C_{CH_4}-\frac{M_{CA}}{12})$ Ethylène	Acétylène	Méthane
100	25	20	1.339	30	120	32	2.831	4.1	0.342	0.5	0.037	2.8	3.8	5.1	21.7	15.8	6.8	29.1	21.2
101	25	10	0.625	14	120	31	1.321	1.9	0.158	0.5	0.037	5.9	7.4	11.3	18.2	10.3	15.0	24.2	13.7
102	15	10	0.313	7	61	30	0.662	1.7	0.142	0.8	0.059	18.8	34.5	6.6	9.2	5.2	12.2	16.9	9.6
103	5	10	0.156	3.5	25	30	0.330	0.8	0.067	1.0	0.074	47.4	83.1	5.0	0.9	1.2	8.7	1.6	2.1
104	5	25	0.357	8	25	37	0.755	2.0	0.167	1.5	0.111	31.0	58.4	4.4	5.2	4.2	8.3	9.8	7.9
105	25	25	1.695	38	120	42	3.583	2.9	0.242	1.4	0.103	6.1	7.0	6.1	29.8	6.0	7.1	34.9	7.1
106	15	25	0.893	20	61	42	1.888	3.2	0.267	1.0	0.074	8.3	11.8	9.4	31.1	8.8	13.3	44.2	12.5
107	25	20	1.339	30	120	35	2.831	3.2	0.267	0.55	0.041	3.1	3.8	9.0	26.0	9.8	12.2	25.1	14.9
108	5	10	0.200	4.5	45	34	0.423	1.4	0.117	0.9	0.067	33.5	81.0	2.0	1.0	1.0	5.0	2.5	2.5
109	25	10	0.625	14	120	29	1.321	2.6	0.217	0.6	0.044	7.0	10.7	3.0	16.5	9.8	12.2	25.1	14.9
110	15	20	0.692	31	15.5	61	1.463	1.8	0.150	1.0	0.074	10.7	13.6	12.6	17.3	6.6	16.2	22.8	8.5
111	15	10	0.313	30	7.0	61	0.662	1.7	0.142	0.7	0.052	16.6	30.4	6.3	10.4	4.5	12.5	19.1	8.3
112	5	25	0.357	17	3.0	25	0.755	2.3	0.192	1.2	0.088	24.6	53.3	5.0	5.0	3.0	10.5	10.5	6.3

Tableau 10. Rendement thermique pour la formation de polymères du méthane.

Voir paragraphes 4.2.4.2 et 8. G_{TH}(maximum) = 10.97 kcal/mol CH_4 initial

Pression, torr 5	CH_4 dans $[CH_4+Ar]$, mol %	Débit de CH_4 mmol/min C_{CH_4}	Vélocité d'espace mmol-s^{-1}	Température de cathode creuse, K	Volts	Ampères	Mmol carbone fixé (polymère) $C_{fixé}$	Rendement Molal % $C_{fixé}/C_{CH_4}$	Rendement Molal % $C_{fixé}/C'_{CH_4}$*	Gain thermique, $G_{TH} = \frac{10.97\ C_{fixé}}{C_{CH_4} \text{ ou } C'_{CH_4}}$* kcal/mol CH_4 initial			
										$G_{TH} = 10.97\ C_{fixé}/C_{CH_4}$		$G_{TH} = 10.97\ C_{fixé}/C'_{CH_4}$	
5	10	0.133	0.176	2365	30	12	0.073	55	85		6.03		9.32
5	10	0.133	0.176	2365	30	12	0.061	45	86		4.94		9.43
5	10	0.179	0.142	2480	32	12	0.105	61	91		6.70		9.98
5	10	0.223	0.377	2600	29	12	0.118	53	96		5.81		10.53
5	10	0.223	0.236	2600	28	12	0.117	43	92		4.72		10.10
5	20	0.268	0.283	2365	39	12	0.103	38	62		4.17		7.02
5	20	0.268	0.283	2365	38	12	0.103	38	64		4.17		7.02
5	20	0.268	0.354	2480	35	12	0.147	55	92		0.21		10.09
5	20	0.268	0.567	2480	38	12	0.081	30	69		3.23		7.57
5	20	0.268	0.283	2600	30	12	0.111	41	88		4.50		9.65
5	20	0.268	0.283	2600	32	12	0.103	38	87		4.17		9.54

*Voir équation [20] et tableaux 1 à 9.

1 - DÉBITMÈTRES
2 - MÉLANGEURS DE GAZ
3 - MANOMÈTRE
4 - JAUGE A VIDE
5 - CHAMBRE SOUS VIDE
6 - EAU DE REFROIDISSEMENT
7 - VERS LA POMPE A VIDE
8 - MÉLANGE ARGON - MÉTHANE
9 - GAZ DE SORTIE
10 - POMPE A VIDE
11 - FOUR
12 - FENÊTRE DE QUARTZ
13-14 - TRANSFO-REDRESSEUR
15 - VARIAC
16 - SPECTROGRAPHE DE MASSE

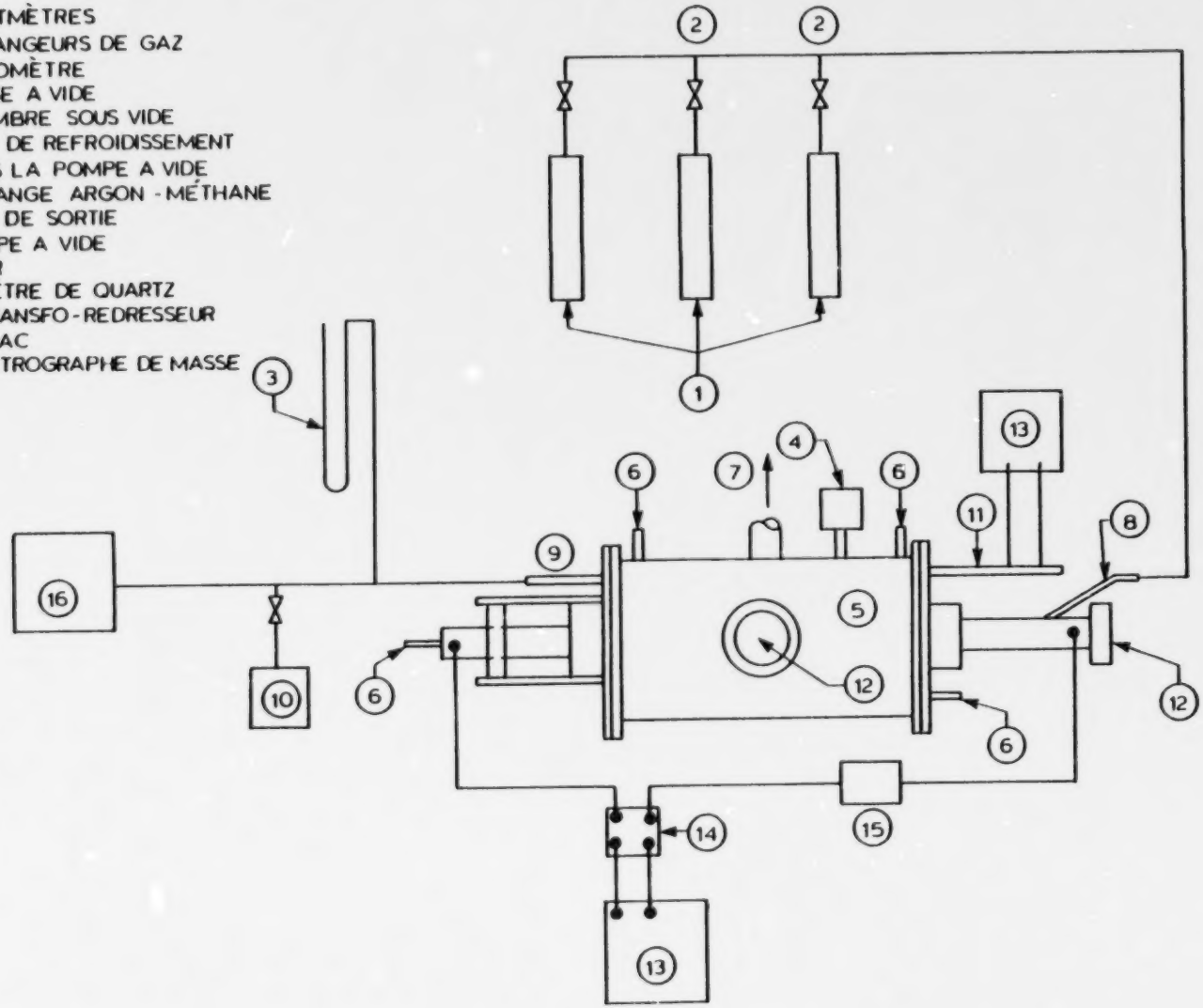

Fig. 1 - Vue extérieure de l'appareillage

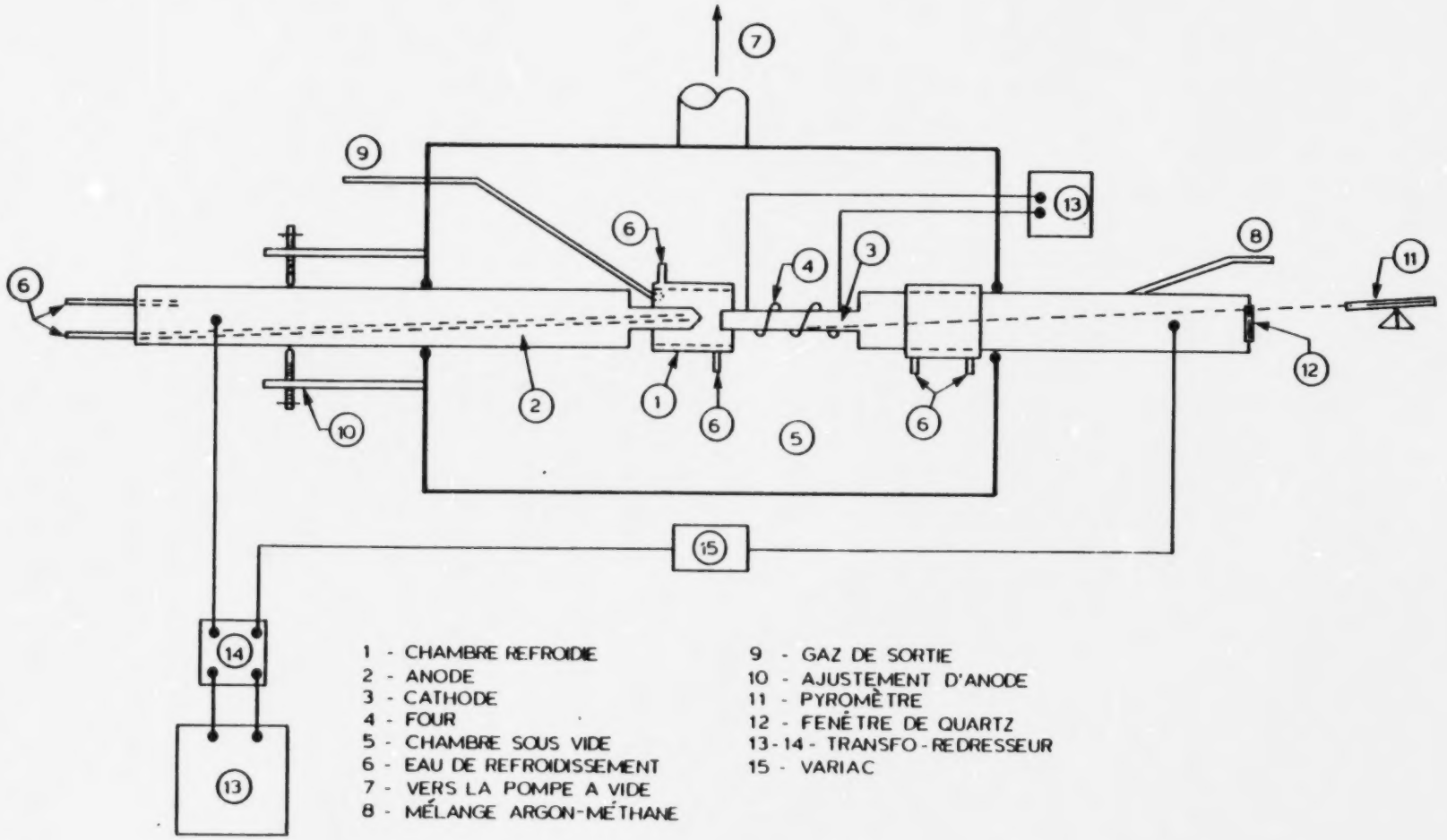

Fig. 2 - Réacteur avec cathode creuse et anode refroidie

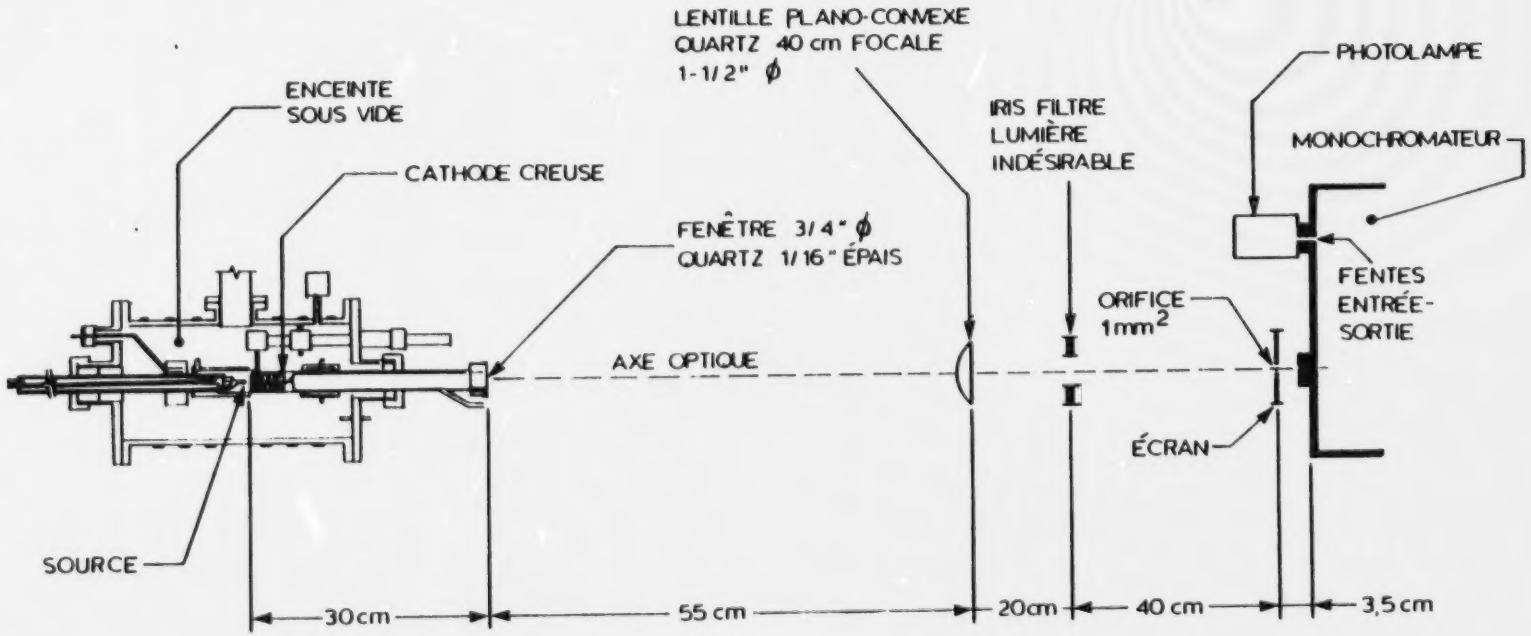

Fig. 3 - Réacteur et dispositif optique pour observations spectroscopiques

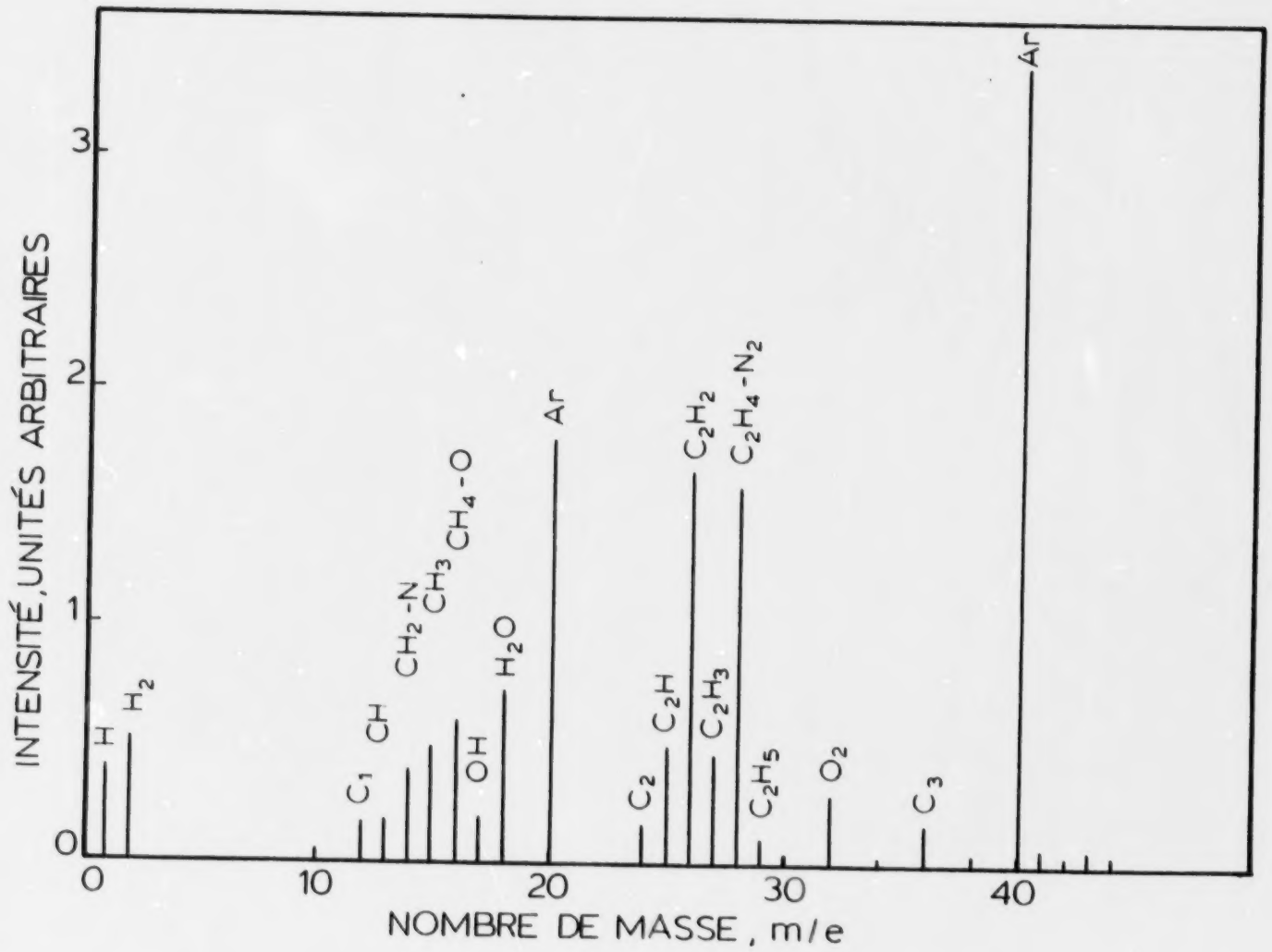

Fig. 4 - Spectrogramme de masse typique de la phase gazeuse. Conditions des essais: 15 torr, 25% méthane dans un mélange [méthane + argon]. Décharge d'arc à 29 V et 12 A.

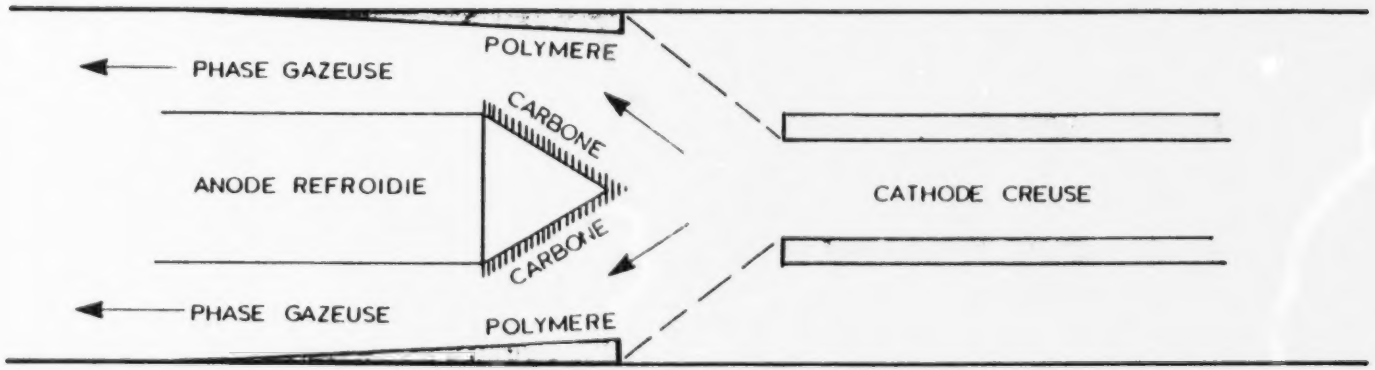

Fig. 5 - Modèle de décharge avec dépôt de carbone sur l'anode.
Température du cône d'anode: 1850 K

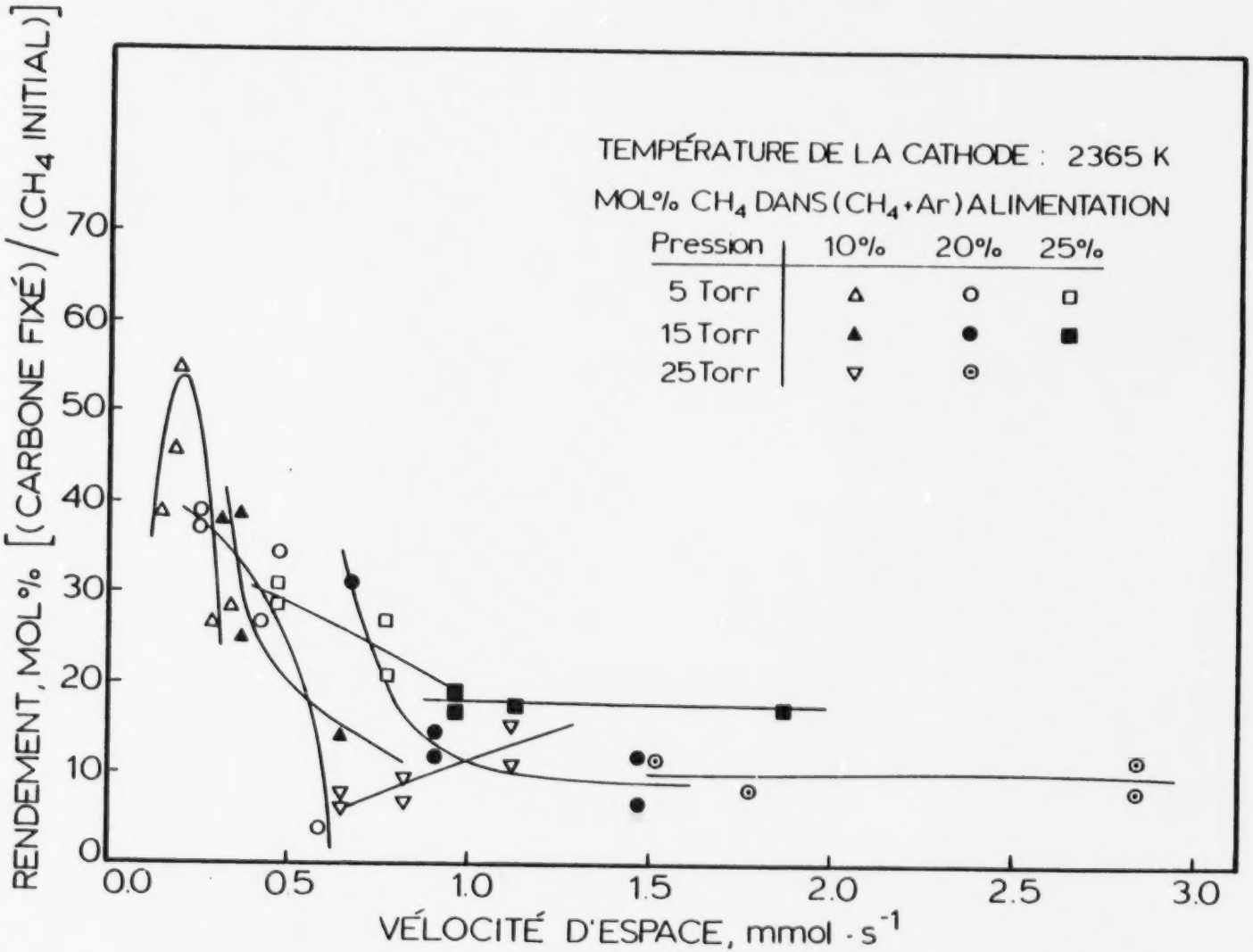

Fig. 6 - Variations de rendement en polymère (Base: méthane initial), pour différentes conditions et une température de cathode de 2365 K.

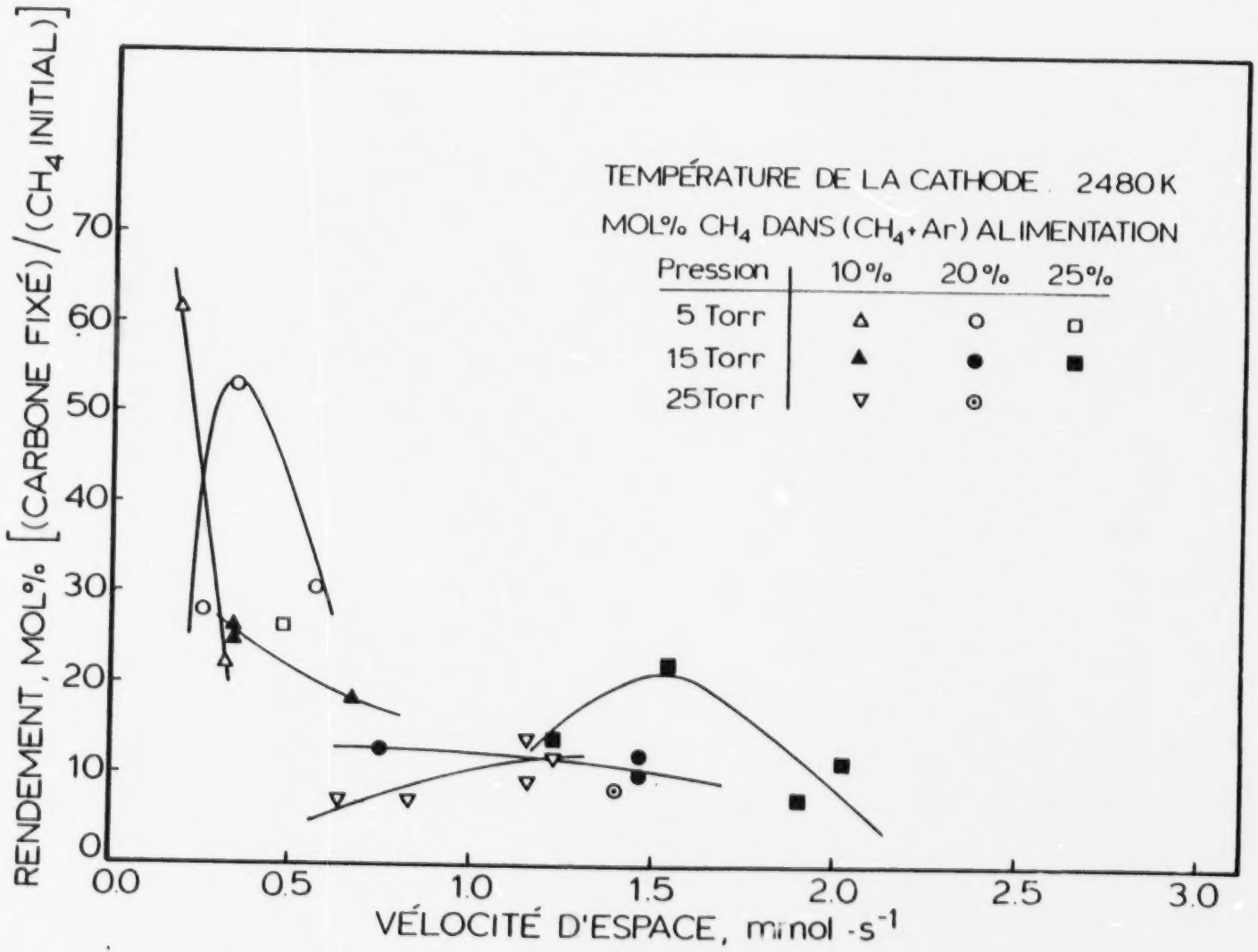

Fig. 7 - Variations de rendement en polymère pour les mêmes conditions que sur la figure 6, mais à une température de cathode de 2480 K.

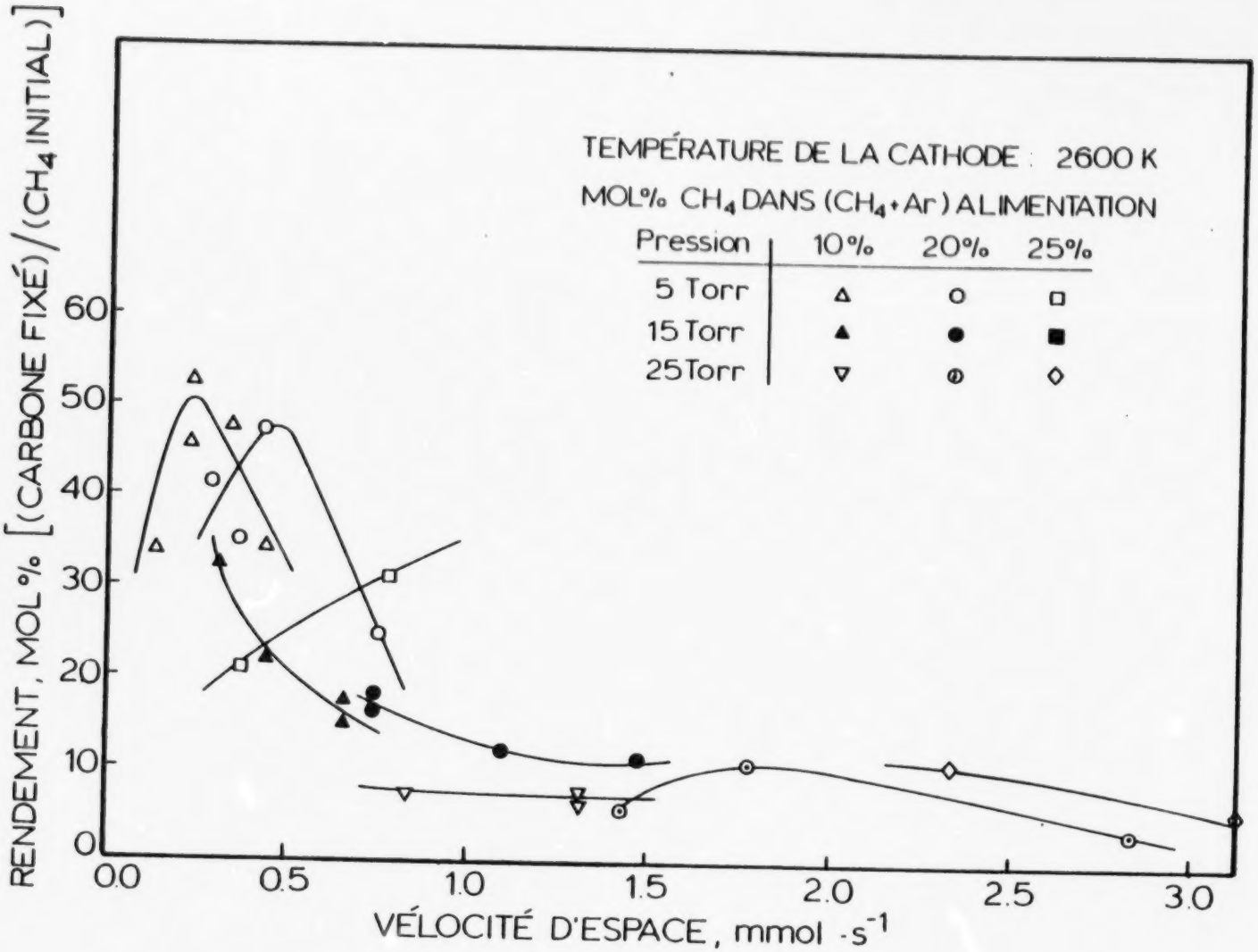

Fig. 8 - Variations de rendement en polymère pour les mêmes conditions que sur la figure 6, mais à une température de cathode de 2600 K.

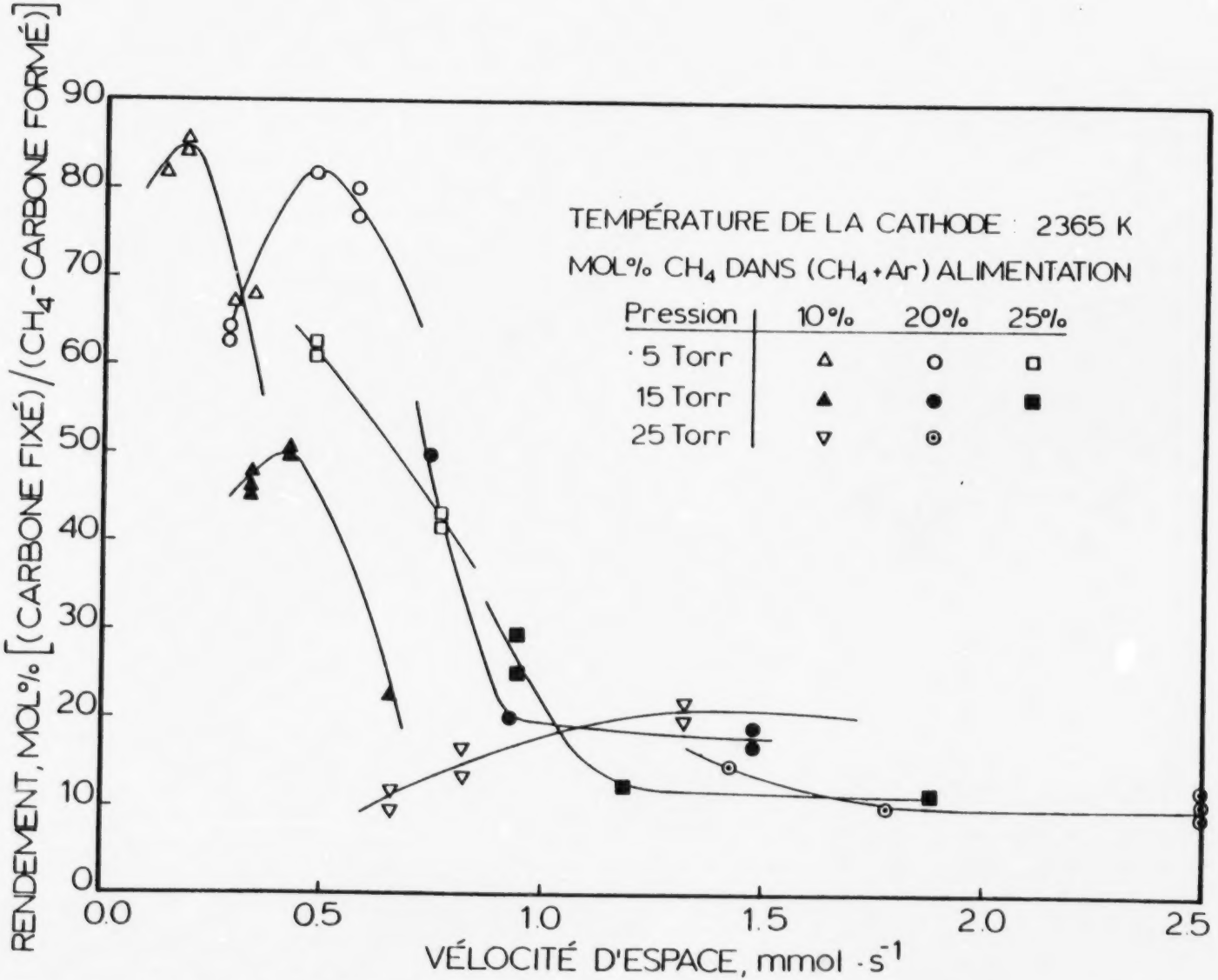

Fig. 9 - Variations de rendement en polymère pour les mêmes conditions que sur la figure 6, mais le rendement est évalué sur la base de [méthane initial - méthane correspondant au carbone formé]

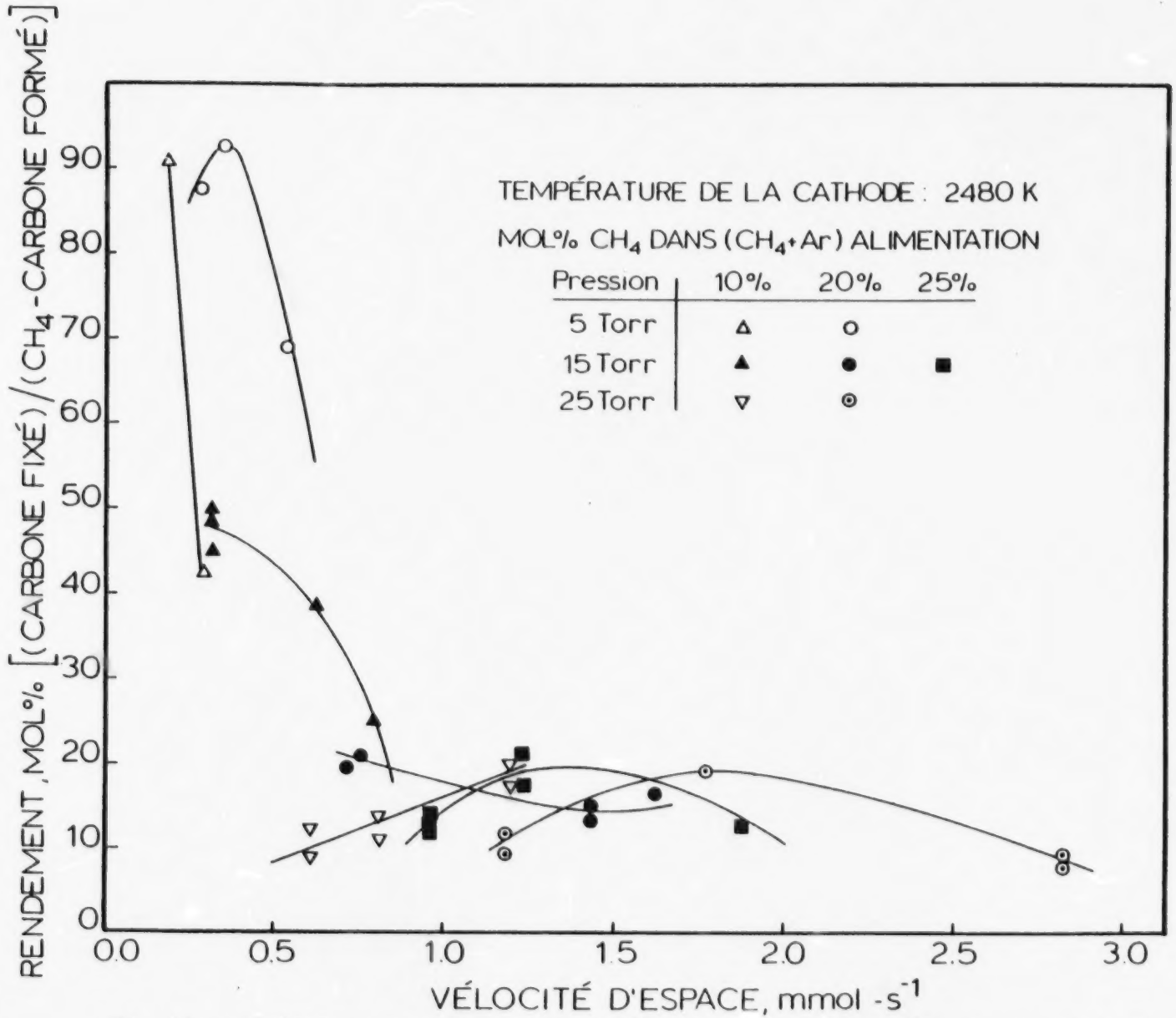

Fig. 10 - Variations de rendement en polymère pour les mêmes conditions que sur la figure 7, mais le rendement est évalué sur la base de [méthane initial − méthane correspondant au carbone formé].

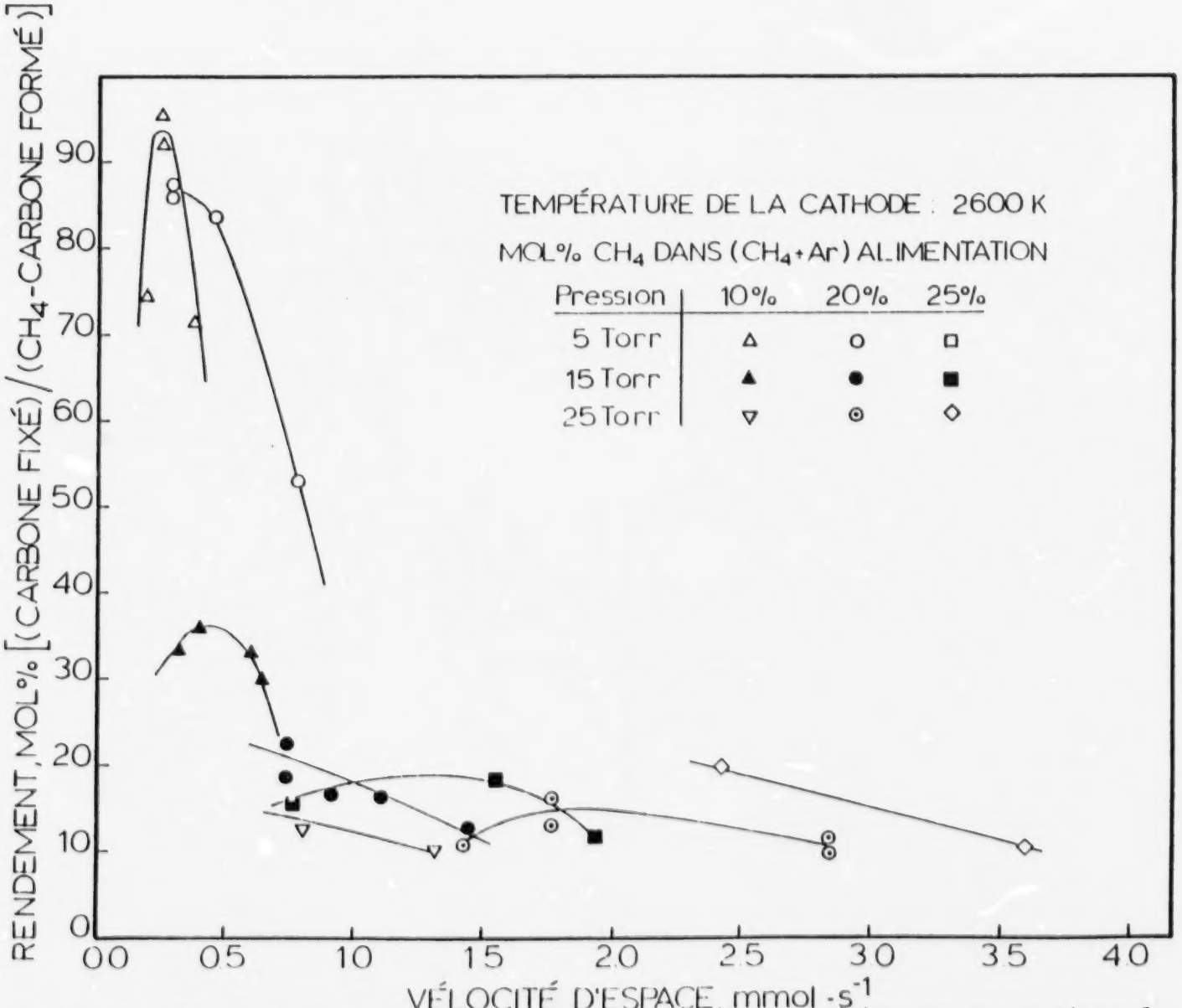

Fig. 11 - Variations de rendement en polymère pour les mêmes conditions que sur la figure 8, mais le rendement est évalué sur la base de [méthane initial − méthane correspondant

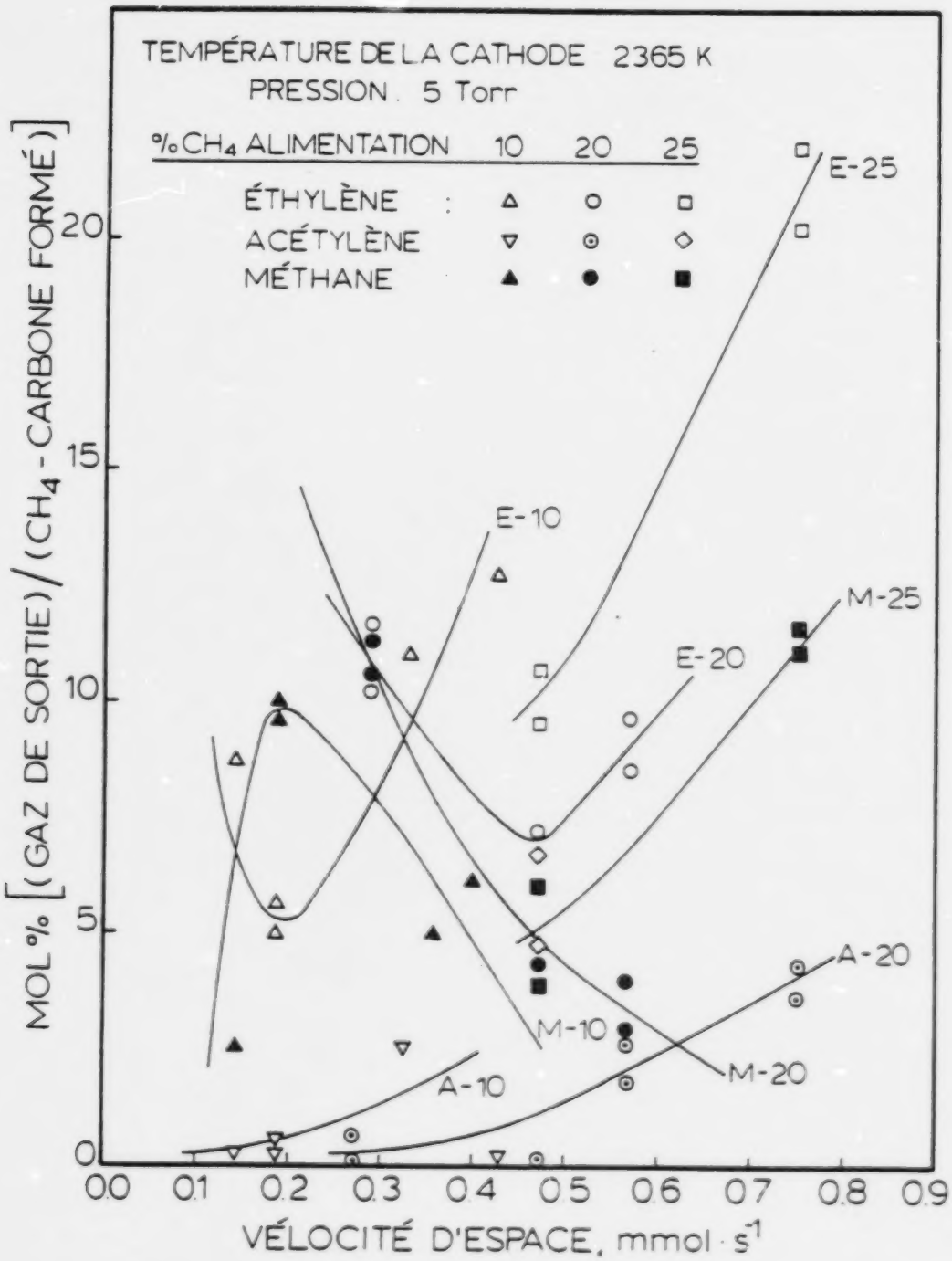

Fig. 12 - Composition de la phase gazeuse, la base des calculs étant le [méthane initial - méthane correspondant au carbone formé]. Différentes conditions et température de cathode de 2365 K.

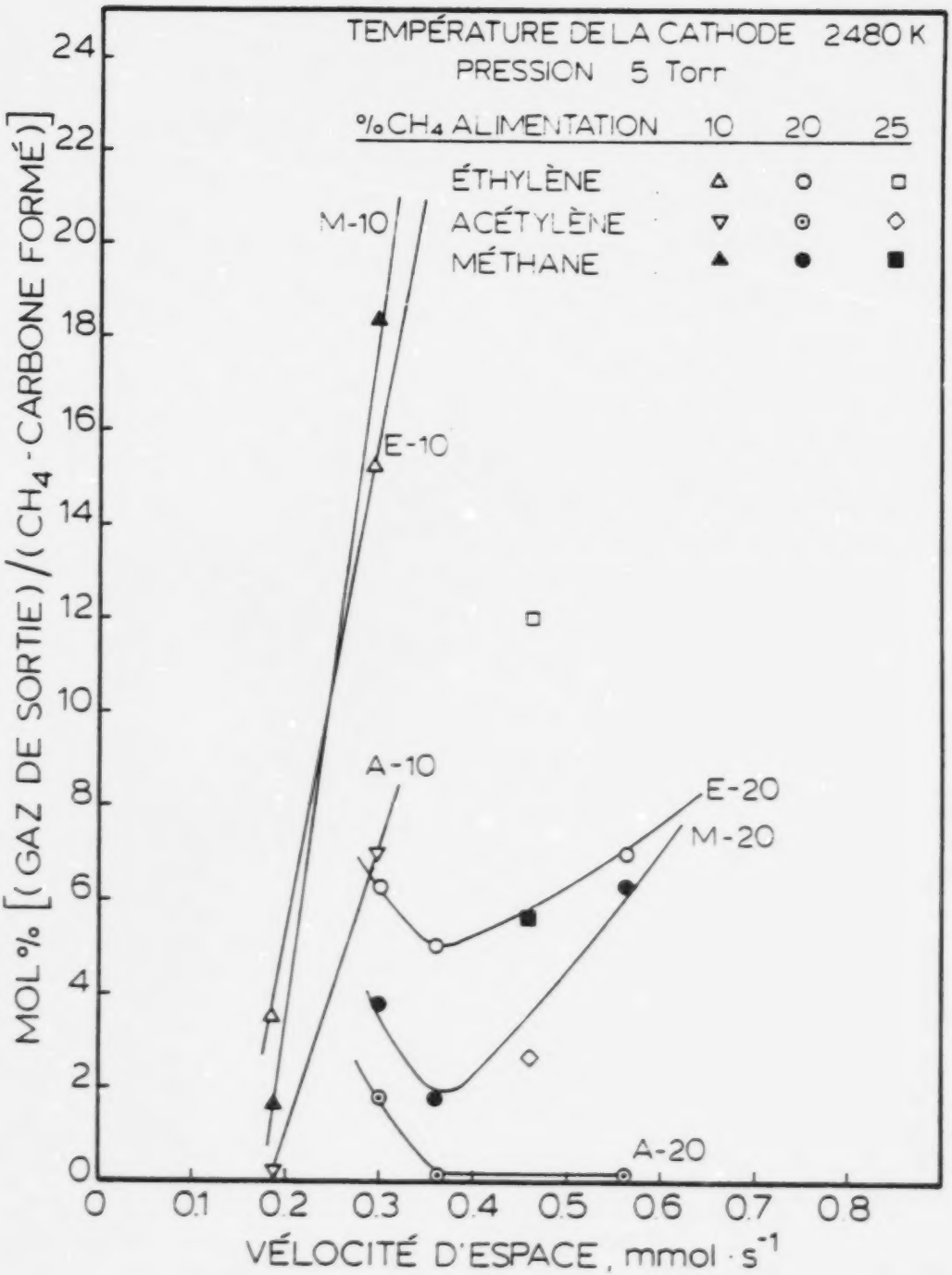

Fig. 13 - Composition de la phase gazeuse. Idem à figure 12 mais la température de cathode est 2480 K.

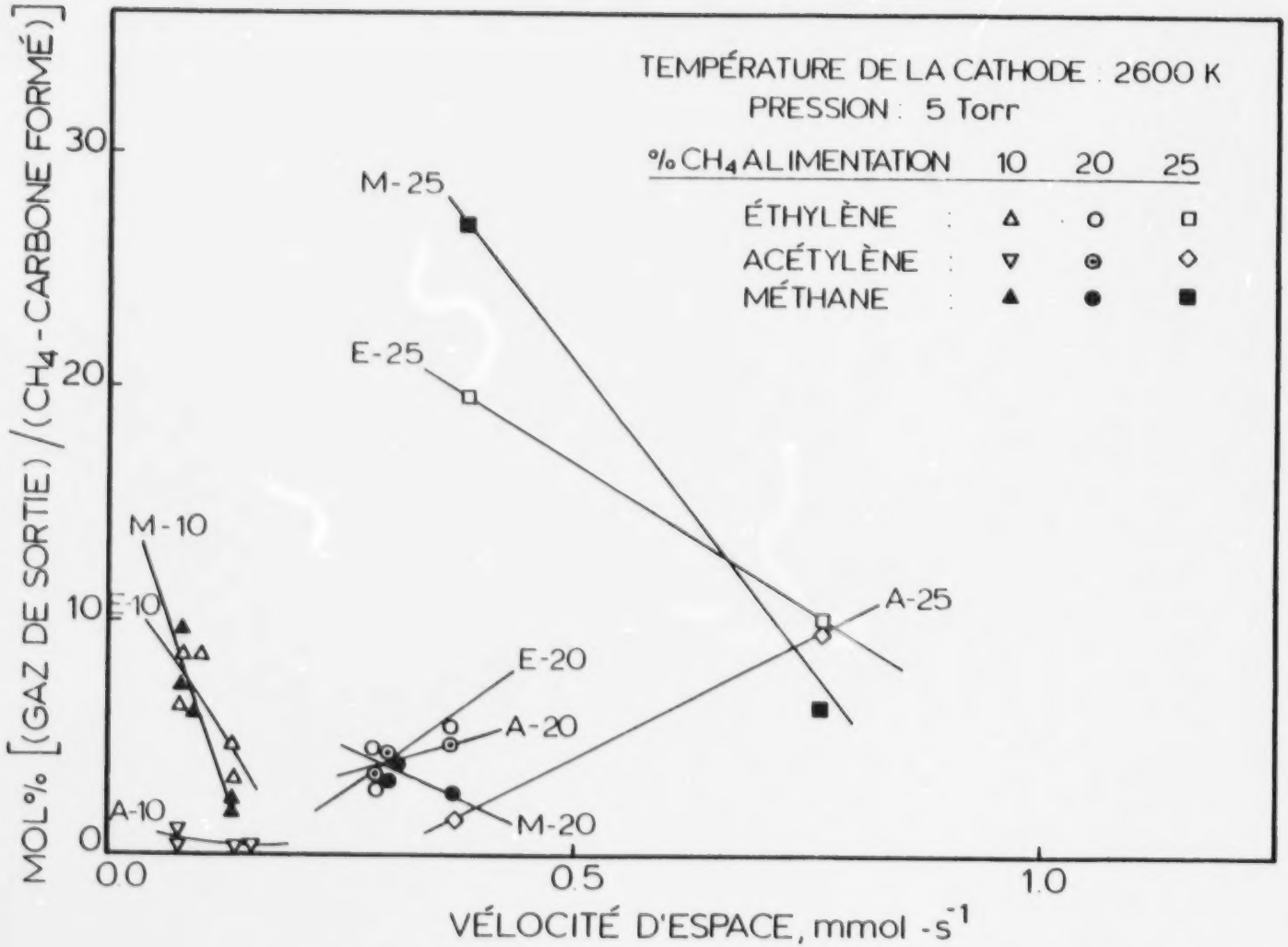

Fig. 14 - Composition de la phase gazeuse. Idem à figure 12, mais la température de cathode est 2600 K.

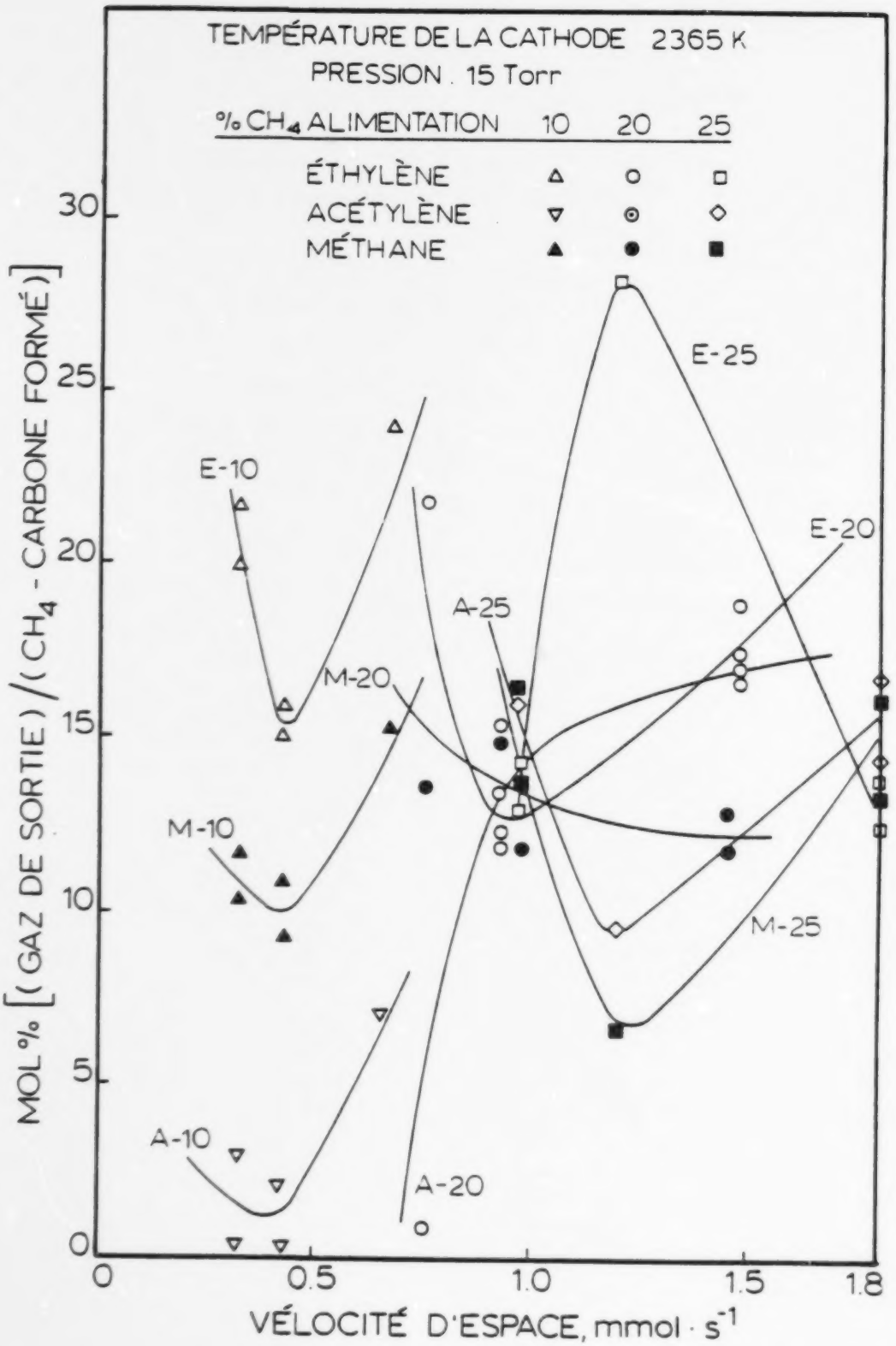

Fig. 15 - Composition de la phase gazeuse. Idem à figure 12 mais la pression est de 15 torr.

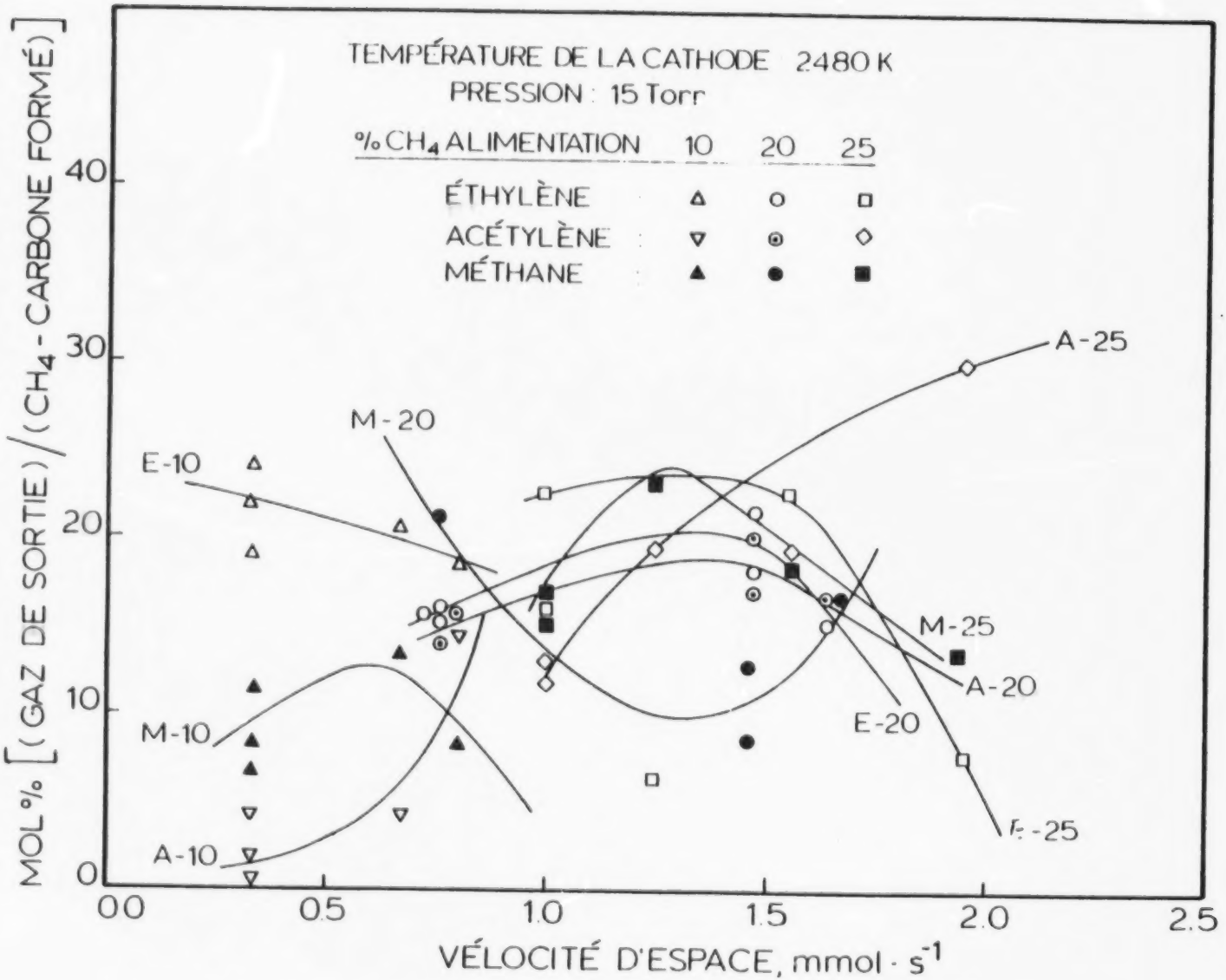

Fig. 16 - Composition de la phase gazeuse. Idem à figure 13 mais la pression est de 15 torr.

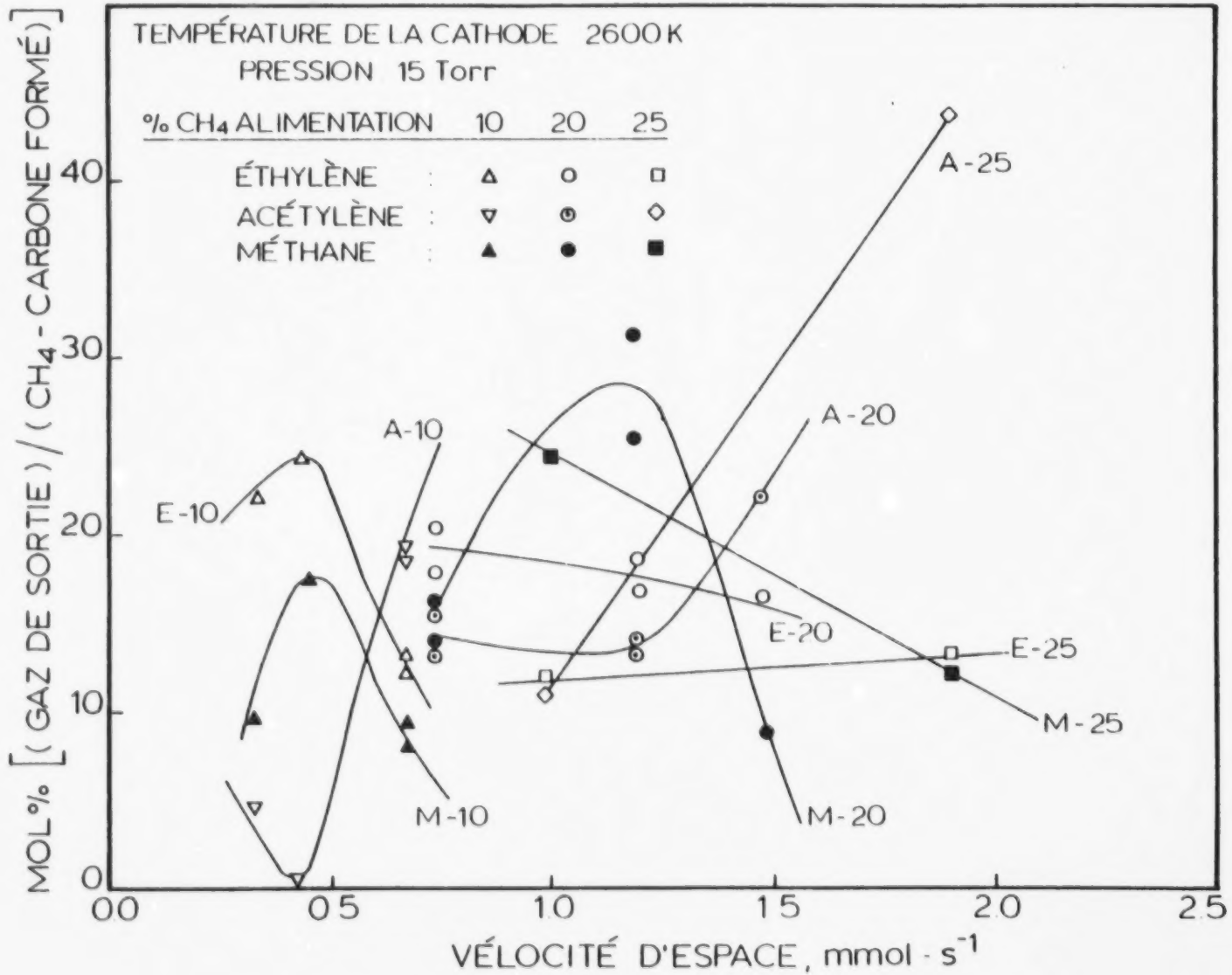

Fig. 17 - Composition de la phase gazeuse. Idem à figure 14 mais la pression est de 15 torr.

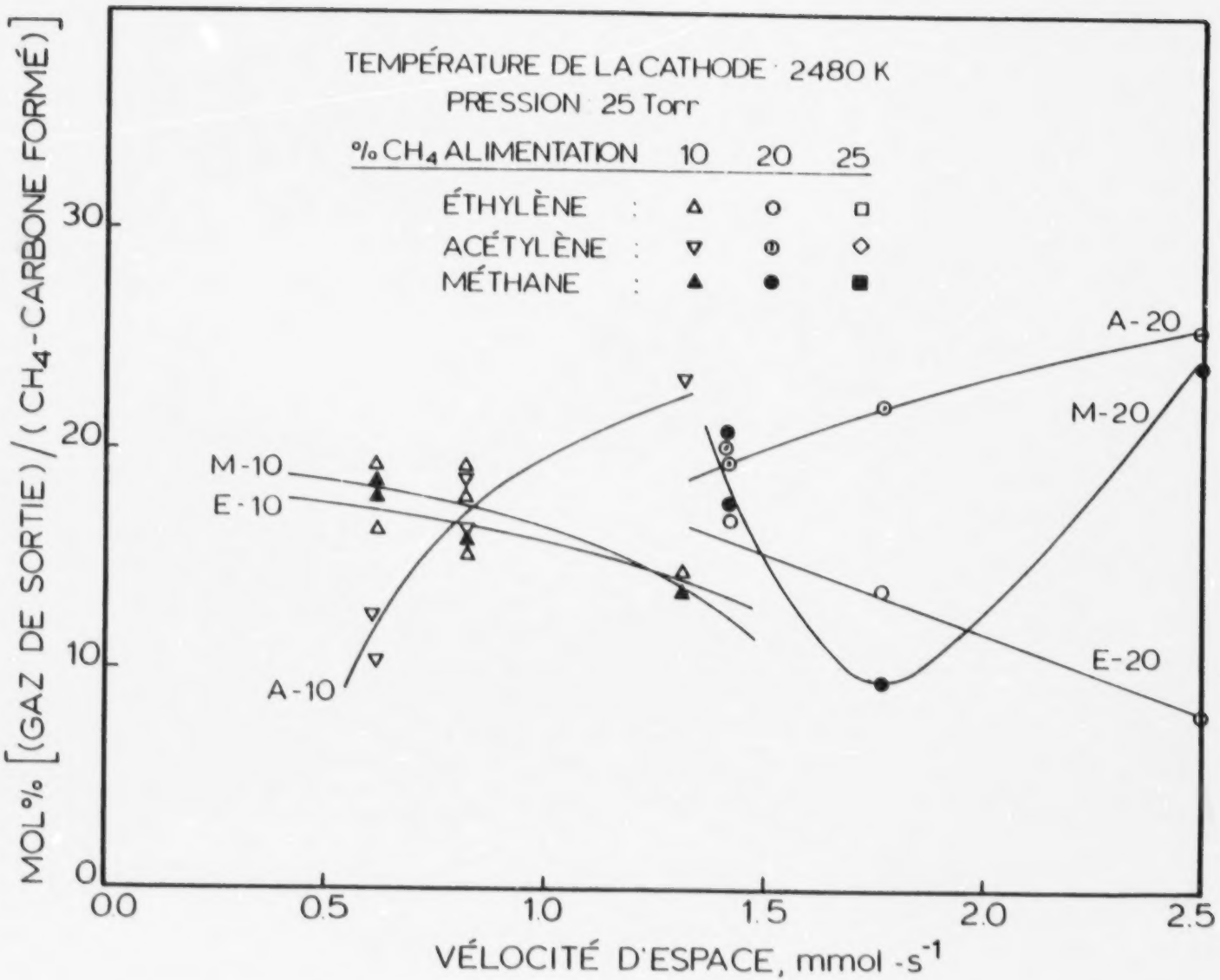

Fig. 18 - Idem à figure 13, mais la pression est de 25 torr.

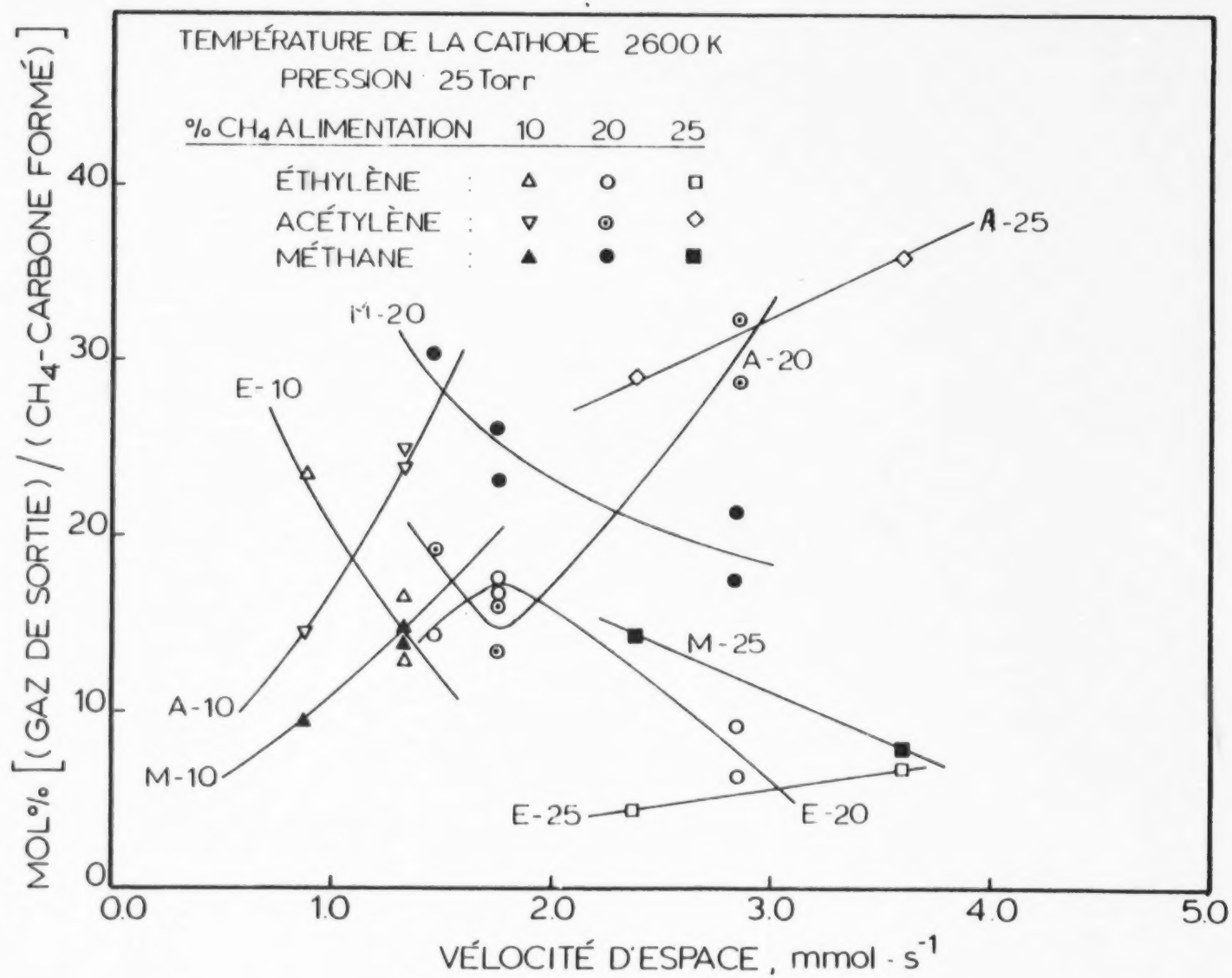

Fig. 19 - Idem à figure 14, mais la pression est de 25 torr.

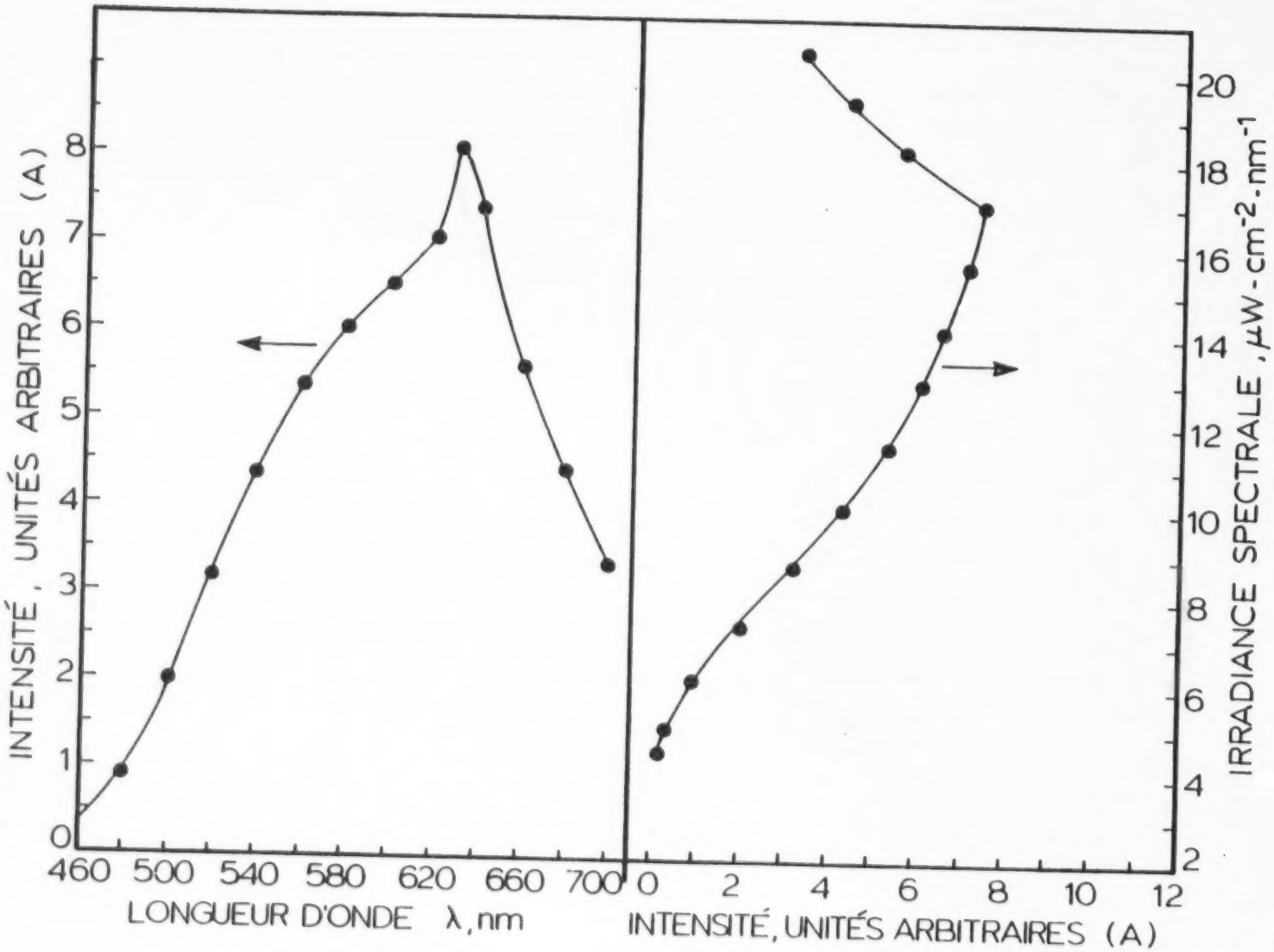

Fig. 20 - Courbes d'étalonnage de la lampe EPI-1160 pour les observations spectroscopiques. A gauche: intensités (unités arbitraires) d'émission obtenues à différentes températures. A droite: conversion de ces intensités arbitraires en puissances absolues.

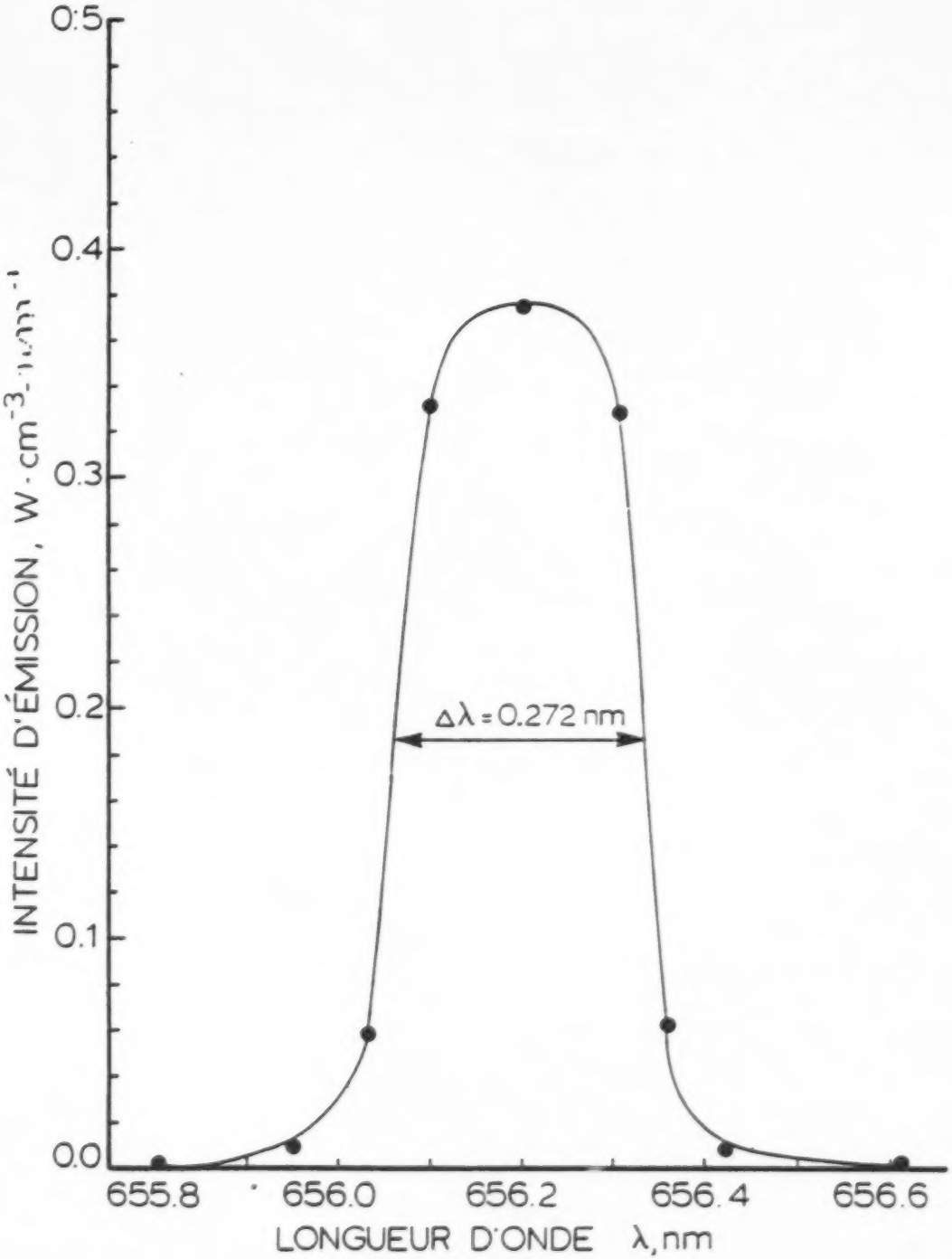

Fig. 21 - Profil typique d'une raie H_α avec largeur de raie à mi-hauteur. Conditions des essais: 10% méthane dans [CH_4 + argon], 25 torr, 2365 K pour la température de cathode (longueur de cathode: 4 cm).

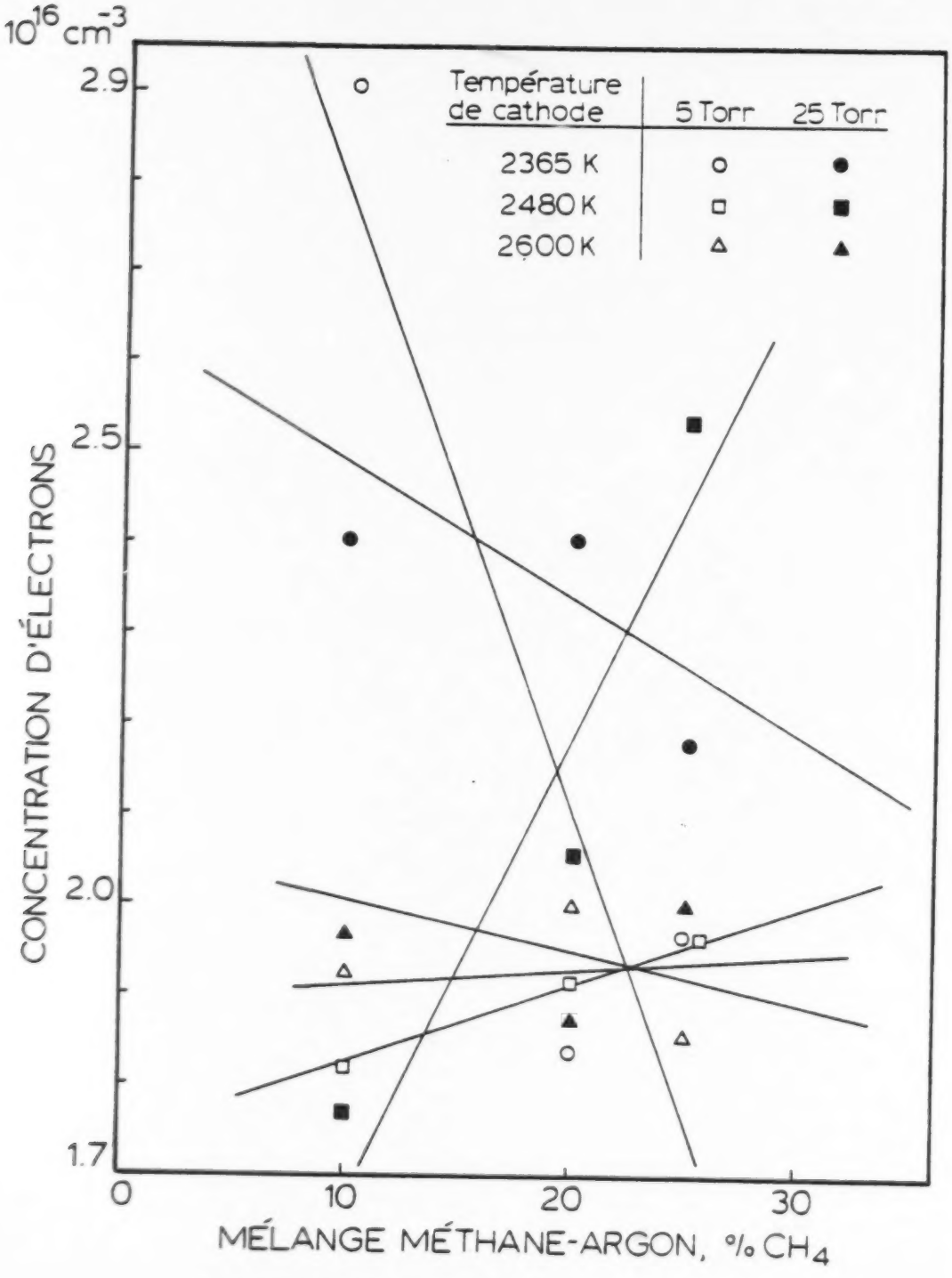

Fig. 22 - Concentrations d'électrons dans la cathode creuse pour diverses conditions.

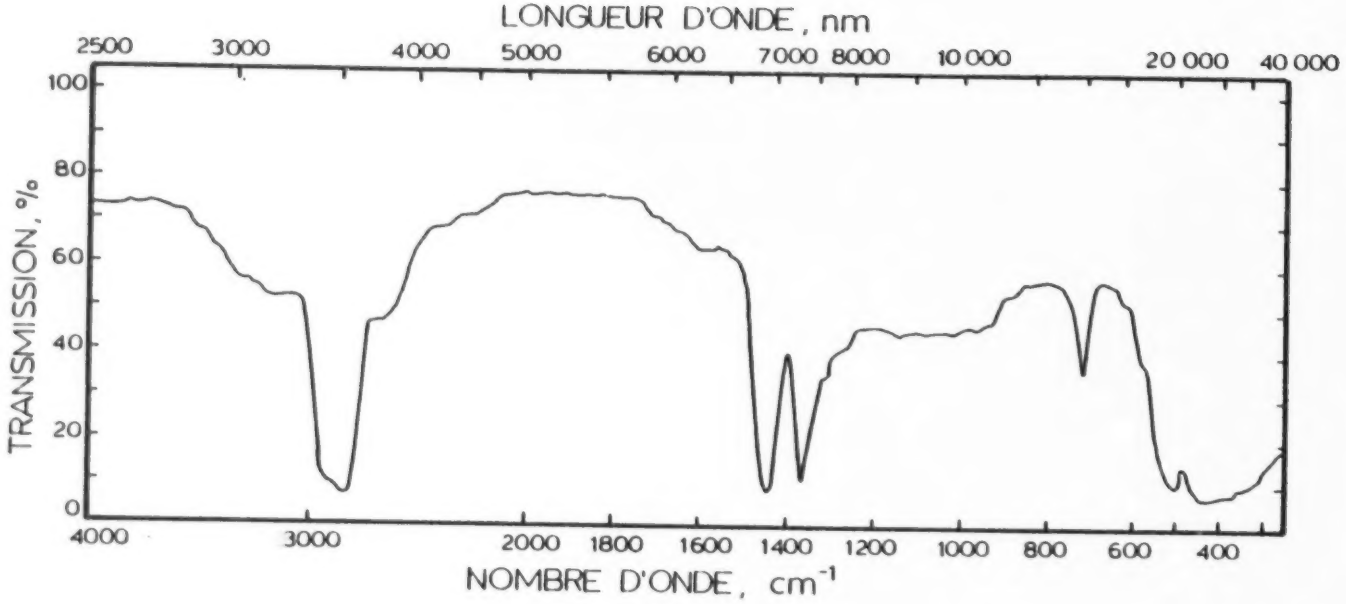

Fig. 23 - Spectre d'absorption IR pour le polymère

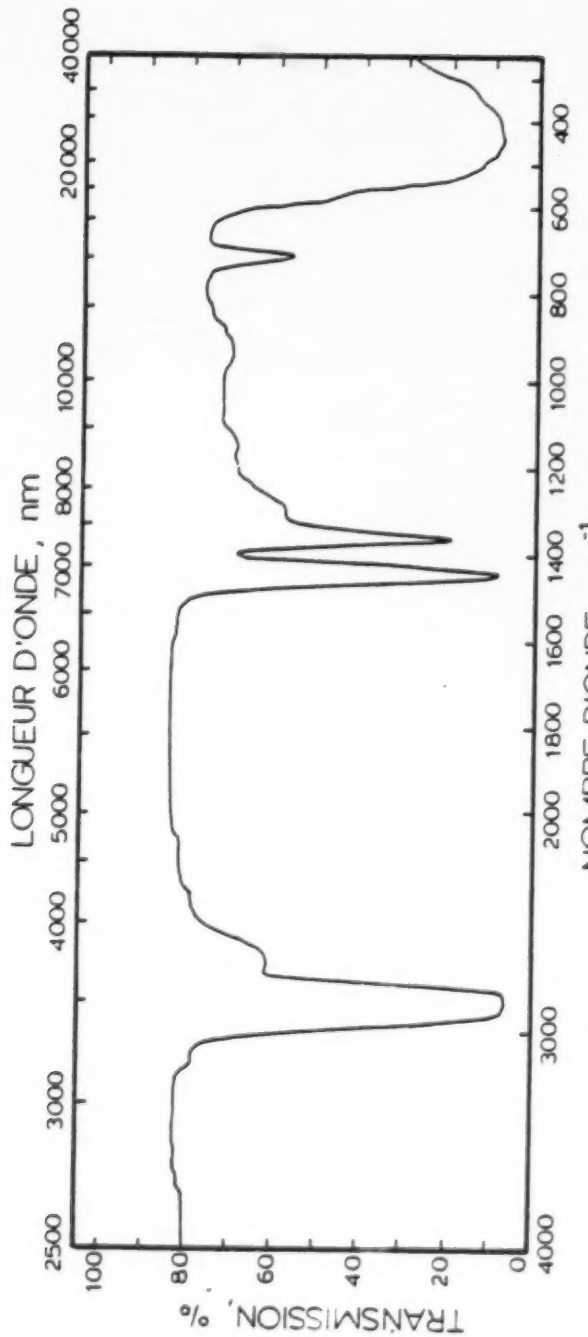

Fig. 24 - Spectre de référence pour la figure 23

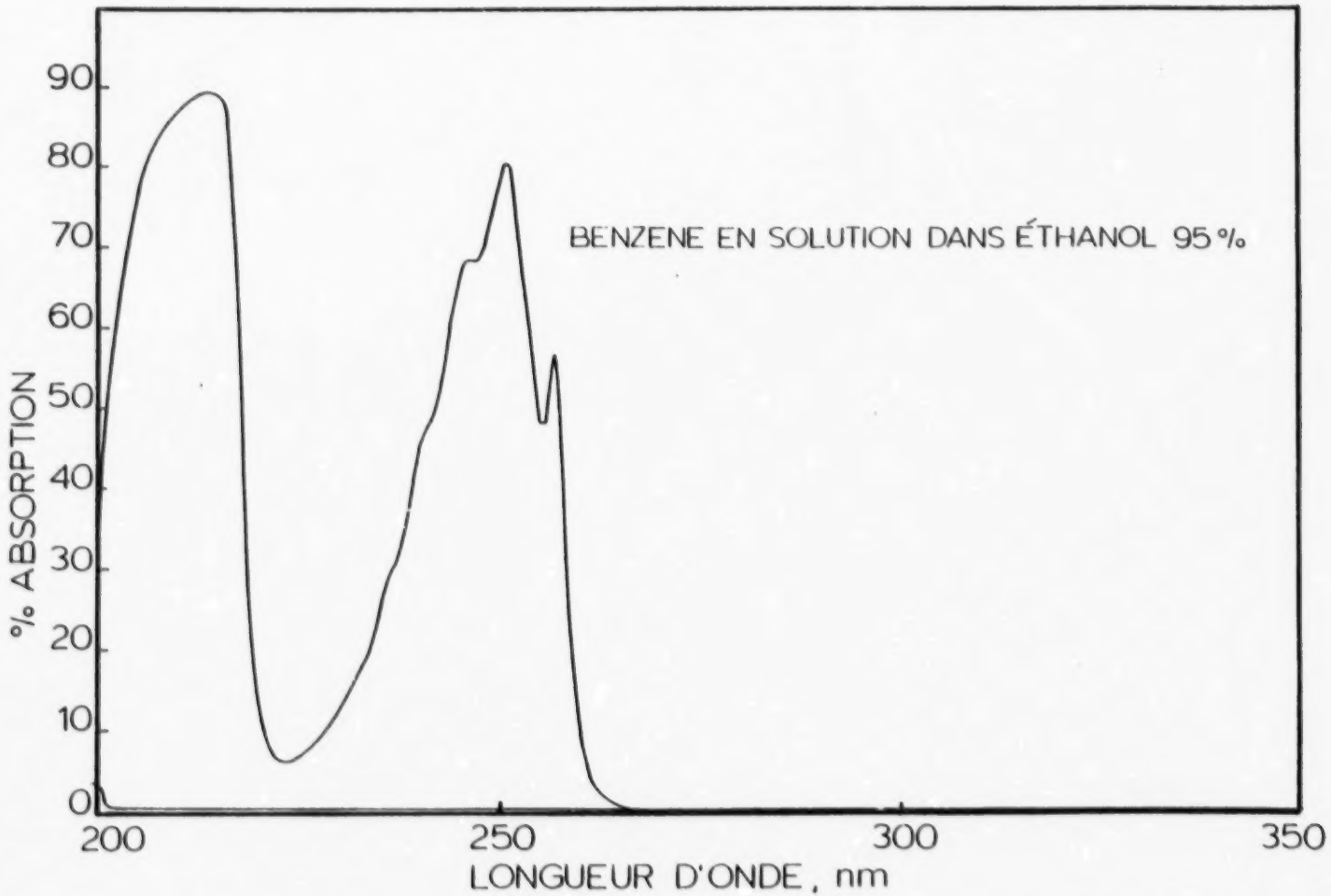

Fig. 25 - Spectre UV d'un hydrocarbure aromatique. Solvant: éthanol 95%

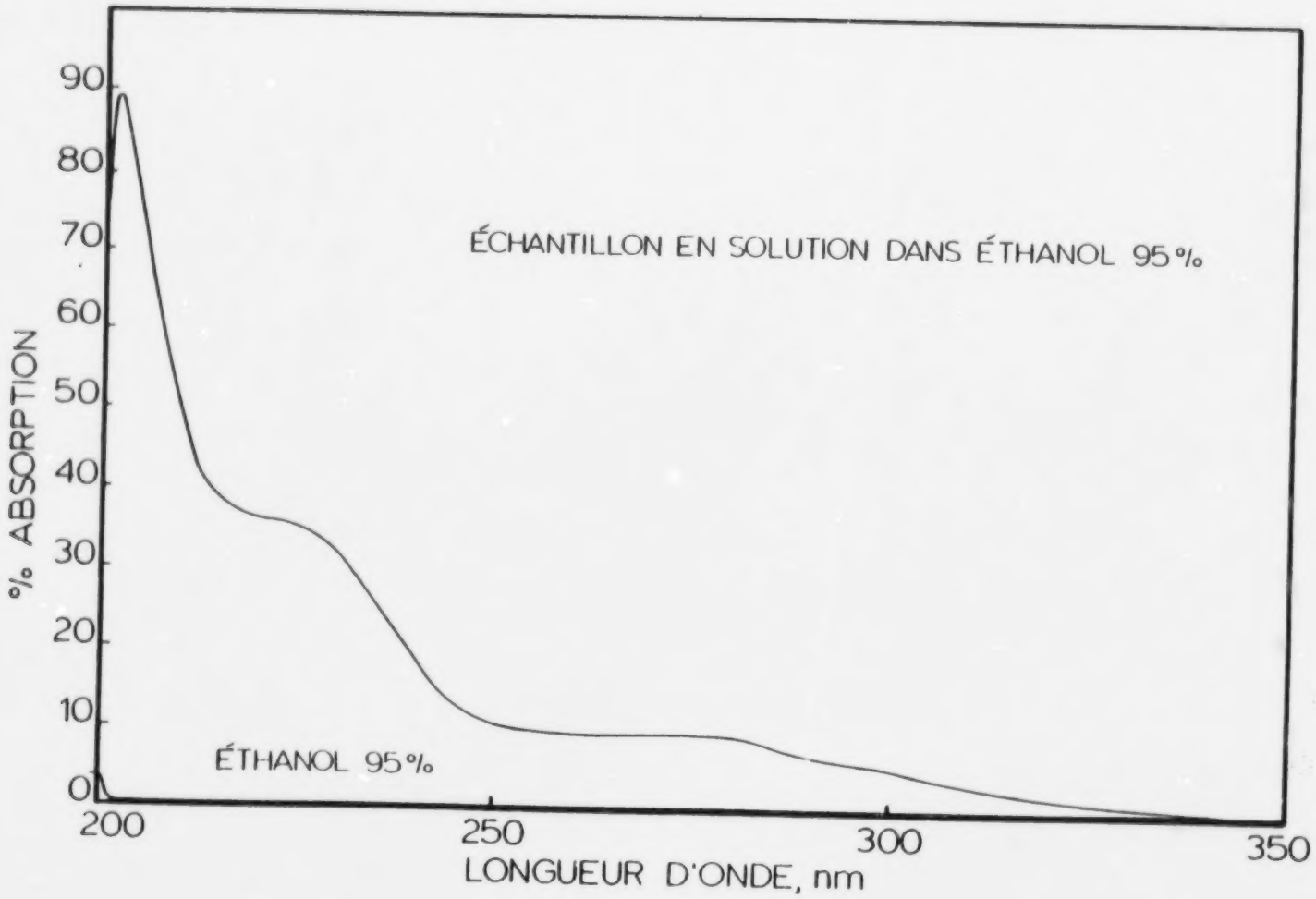

Fig. 26 - Spectre UV d'un échantillon polymère. Solvant: éthanol 95%

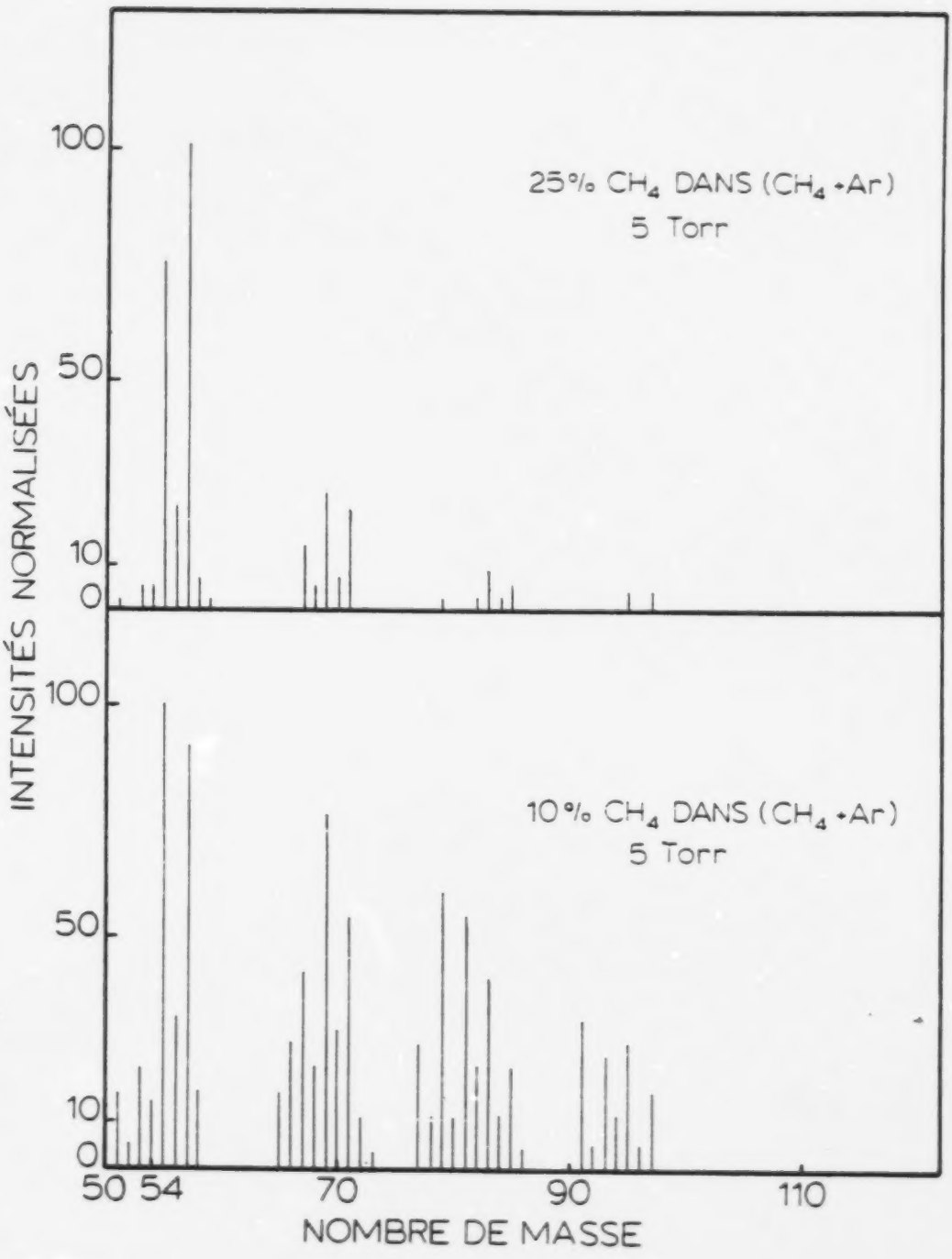

Fig. 27 - Spectrogramme de masse d'un échantillon de polymère formé à 5 torr et avec respectivement 10% et 25% méthane dans l'argon.

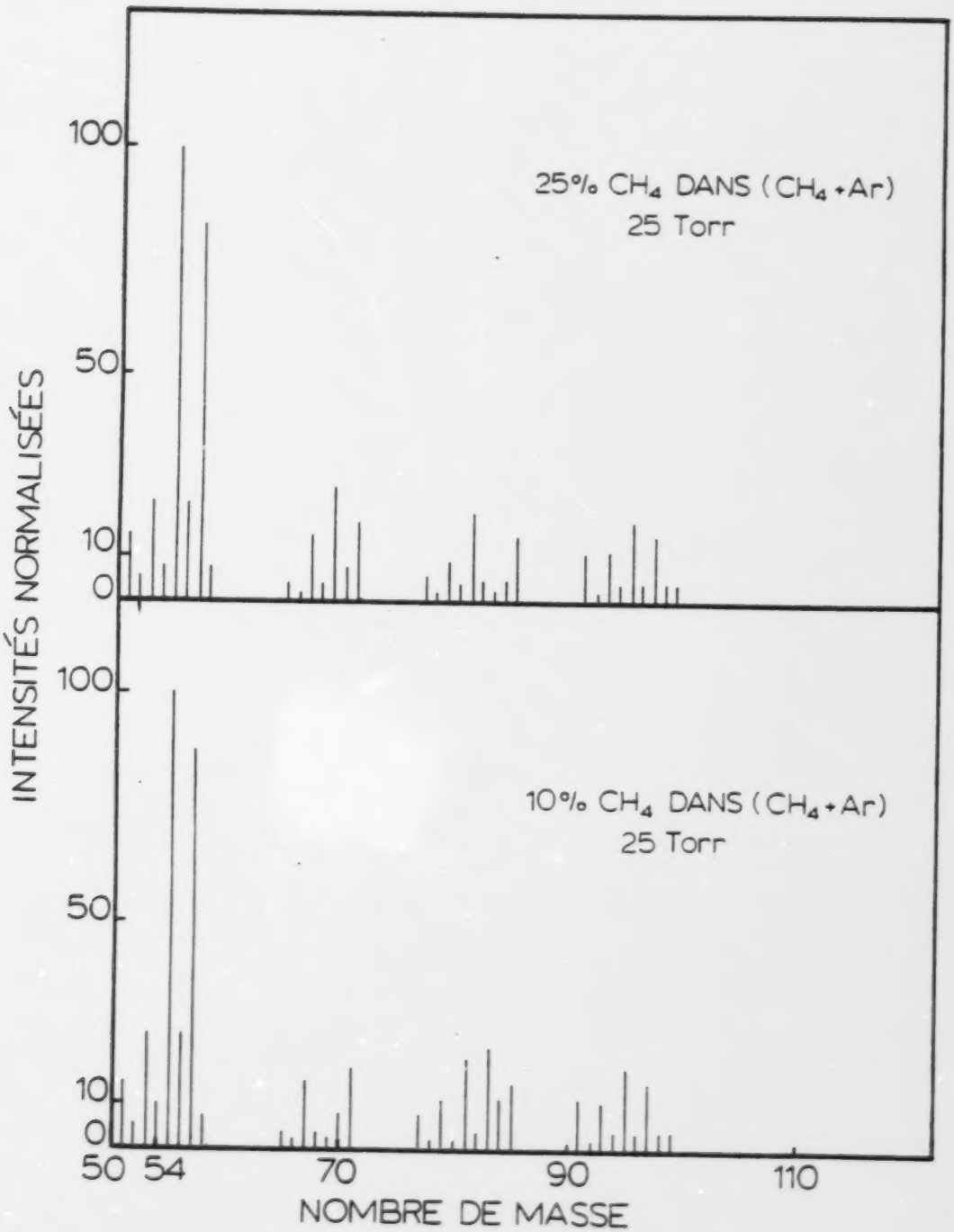

Fig. 28 - Idem à 27 mais la pression de formation du polymère était de 25 torr.